

N° d'ordre :
128

THÈSES

50376
1965
1 BIS

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean BELLET

1^{re} THÈSE

Étude du spectre de rotation de l'anhydride sulfureux
entre 2 cm et 2 mm de longueur d'onde

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 27 Février 1965 devant la Commission d'examen :

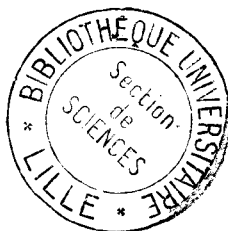
MM. PEREZ

Président

WERTHEIMER

BACCHUS

} *Examineurs*



MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
P A R I S — 1 9 6 5

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires : MM. H. LEFEBVRE, P. PRUVOST.

Professeurs honoraires : MM. ARNOULD, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, D O L L E , FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, M^{me} LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen : M. TILLIEU, Professeur de Physique.

Assesseur : M. DURCHON, Professeur de Zoologie.
BECART, Physique.

Assesseurs : MM. DURCHON, Professeur de Zoologie.
HEUBEL, Professeur de Chimie minérale.
BERKER, Mécanique des Fluides.
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-chimie industrielles.
BONTE, Géologie appliquée.
BOUISSET, Physiologie animale.
BOURIQUET, Botanique.
CELET, Géologie.
CORSIN, Paléobotanique.
DECUYPER, Mathématiques.
DEDECKER, Professeur associé.
DEFRETIN, Biologie maritime.
DEHORS, Physique industrielle.
DELATTRE, Géologie.
DELEAU, Géologie.
DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral.
GABILLARD, Radioélectricité et électronique.
GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique.
GLACET, Chimie.
GONTIER, Mécanique des fluides.
HEIM DE BALSAC, Zoologie.
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée.
LEBÈGUE, Botanique.
LEBRUN, Radioélectricité et électronique.
M^{lle} LENOBLE, Physique.
MM. LIEBAERT, Radioélectricité.
LINDER, Botanique.
LUCQUIN, Chimie minérale.
MARION, Chimie.
M^{lle} MARQUET, Mathématiques.
MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des fluides.
MAUREL, Chimie.
MENNESSIER, Géologie.
MONTREUIL, Chimie biologique.

MM. PARREAU, Mathématiques.
PEREZ, Physique expérimentale.
PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et expérimentale.
POITOU, Algèbre supérieure.
PROUVOST, Géologie.
ROUELLE, Professeur de Physique et Électricité industrielle.
SAVARD, Chimie générale.
SCHALLER, Zoologie.
SCHILTZ, Physique.
M^{me} SCHWARTZ, Analyse supérieure.
MM. TRIDOT, Chimie.
VIVIER, Biologie animale.
WATERLOT, Géologie et Minéralogie.
WERTHEIMER, Physique.

Maîtres de Conférences :

MM. ANDRÉ, Zoologie.
BEAUFILS, Chimie appliquée.
BLANCHARD, Chimie générale.
BLOCH, Psychophysiologie.
BOILLET, Physique.
BUI TRONG LIEU, Mathématiques.
COMBET, Mathématiques.
CONSTANT, Physique.
DANZE, Géologie.
DELHAYE, Chimie.
FOURET, Physique.
HERZ, Mathématiques.
HUARD DE LA MARRE, Calcul numérique.
LACOMBE, Mathématiques.
M^{me} LEBÈGUE, Physique.
MM. MAES, Physique.
MONTARIOL, Chimie.
MORIAMEZ, Physique.
POUZET, Mathématiques.
RAUZY, Mathématiques.
ROBY, Mathématiques.
VAZART, Botanique, Amiens.

Conseil d'Administration universitaire : M. JARRY.

Attaché Principal : M. FACON.

Attachés d'Administration : MM. COLLIGNON.
LEROY.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de M. le Professeur Wertheimer à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.

Je remercie M. le Professeur Pérez qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury, M. le Professeur Bacchus qui a accepté d'en être membre.

Les calculs ont été réalisés au Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille ; je remercie M. le Professeur Pouzet qui n'a cessé de s'intéresser à mes problèmes, Mme Rémy et Mlle Dolle qui ont réalisé un important travail de programmation et d'exploitation.

Ma reconnaissance va également à toute l'équipe du Laboratoire, notamment à Mlle Bauer avec l'aide de laquelle j'ai réalisé une partie de ce travail. Je remercie également le personnel technique de l'atelier d'électronique et de l'atelier de mécanique.

LABORATOIRE DE SPECTROSCOPIE HERTZIENNE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

(Professeur R. WERTHEIMER)

50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille (Nord)

ÉTUDE DU SPECTRE DE ROTATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ENTRE 2 CM ET 2 MM DE LONGUEUR D'ONDE

Par

JEAN BELLET

INTRODUCTION

Bien que la spectroscopie hertzienne soit déjà vieille de 30 ans l'étude des molécules du type toupie asymétrique est restée très compliquée et n'est abordée que par un nombre assez restreint d'expérimentateurs. Cette étude s'appuie sur une théorie assez complexe, elle entraîne des calculs très importants et les spectres expérimentaux ne sont régis par aucune loi simple.

La théorie de la toupie asymétrique a été peu à peu élaborée par King, Hainer et Cross puis par E. B. Wilson. Les premières applications datent de 1954 avec SO_2 et 1956 avec O_3 . Depuis cette date et jusqu'en 1962, début de notre étude, trois articles relatifs à SO_2 ont été publiés. En 1962, 1963 et 1964 on note par contre 18 publications traitant directement de cette molécule. Ces études se déroulent indépendamment l'une de l'autre : en Belgique à l'Université de Louvain, R. Van Riet étudie essentiellement les molécules résultant de substitutions isotopiques ; au Japon à l'Université de Tokyo, l'équipe du Professeur Morino s'intéresse aux états excités de la molécule ; aux États-Unis, Pierce et di Cianni à l'Université Notre-Dame et Jackson à celle d'Harvard se proposent l'étude des transitions correspondant à des énergies de rotation

importantes. Ces différentes études ont toutes été faites à l'aide d'un spectromètre à modulation Stark et par conséquent dans les mêmes zones de fréquence. Nous avons par contre abordé ce problème d'une toute autre façon : expérimentalement nous utilisons un spectromètre vidéo qui nous permet de disposer d'une gamme de fréquence beaucoup plus étendue notamment vers les hautes fréquences ; une simplification des calculs nous a en outre permis de traiter simultanément les trois problèmes que nous venons d'évoquer. Il est intéressant de voir comment les différents auteurs ont été amenés à donner ces dernières années une telle actualité à l'étude de la toupie asymétrique SO_2 ; nous verrons qu'étant donné la richesse du sujet il est très rare que ces travaux, bien que nombreux et simultanés, soient identiques.

Pour de multiples raisons (moment dipolaire important, maniement facile, molécule possédant peu d'atomes...) SO_2 a souvent été pris comme exemple type de la toupie asymétrique. Une théorie de plus en plus complète a été peu à peu élaborée et testée sur ce corps (*) (1 à 26). Il semblait intéressant de développer les points suivants :

(*) Voir documents C. N. R. S.

— Toute la théorie du rotateur semi-rigide est bâtie sur une série d'approximations qui tient compte du fait que les distorsions centrifuges ne sont que des termes correctifs (aucune correction de distorsion ne dépasse 200 MHz pour toutes les transitions de SO_2 identifiées jusqu'ici). Une étude des transitions correspondant à des énergies de rotation élevées, donc à des J importants, doit augmenter notablement l'importance des corrections et la théorie de E. B. Wilson doit assez rapidement être mise en échec en spectroscopie hertzienne. Ceci implique naturellement des calculs de plus en plus pénibles.

— Les deux tentatives de détermination expérimentales des ζ se sont soldées par un demi-échec (16) (17). Ceci peut s'expliquer par le nombre assez réduit de renseignements expérimentaux qui ont servi de base aux calculs. Il serait intéressant de reprendre cette détermination qui peut être la source de renseignements sur la fonction potentielle à partir de renseignements purement hertiens.

— Aucune étude de la molécule dans un état autre que l'état fondamental n'a été jusqu'ici entreprise. L'état de plus faible énergie de vibration ν_2 doit être facilement atteint. Il serait intéressant de comparer le comportement

d'un état excité avec celui d'un état fondamental quand la théorie de E. B. Wilson leur est appliquée.

— Les études des isotopes $\text{S}^{34}\text{O}_2^{16}$ et $\text{S}^{33}\text{O}_2^{16}$ sont très sommaires; aucune des transitions de la branche Q ne sont connues.

— L'étude des isotopes, états excités et niveaux de rotation d'énergie élevée pose donc le problème de l'identification complète d'un spectre de rotation d'une toupie asymétrique, problème qui n'a jamais été résolu.

Nous nous sommes donc tout d'abord orienté vers l'étude d'un état fondamental $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$, de l'état excité correspondant le plus abondant, $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ dans l'état $\nu_2(0, 1, 0)$, d'un isotope $\text{S}^{34}\text{O}_2^{16}$. Le but était de rassembler des renseignements expérimentaux précis, variés (branches P, Q et R, grande gamme de fréquence) et nombreux. Comme SO_2 présente un moment dipolaire important, donc des transitions assez intenses, il était inutile d'utiliser un spectromètre à grande sensibilité. Nous avons employé un spectromètre vidéo qui présente beaucoup moins d'atténuation aux fréquences élevées.

A. — SPECTRE VIDÉO

I. — Spectromètre

Le spectromètre vidéo est de type classique, identique à ceux utilisés par Wertheimer (33) et Forest (34).

La figure 1 donne le schéma de l'installation employée :

- cellule en guide RG 53/U de 8 m de longueur ;
- vide de quelques 10^{-2} mm de Hg ;
- température ambiante ;
- pour les fréquences élevées les multiplicateurs et détecteurs sont du type de ceux utilisés par Gordy (35) (36).

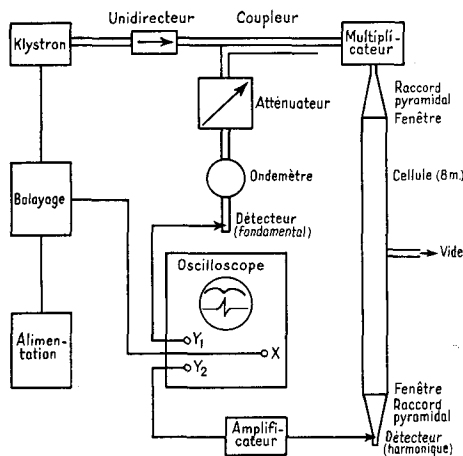


FIG. 1.

Comme Wertheimer (26) nous avons dû couper l'harmonique de rang n pour n'utiliser que l'harmonique de rang $n + 1$... Ceci présente deux inconvénients : la construction de filtres, construction qui pose des problèmes mécaniques difficiles vers les hautes fréquences ; l'atténuation importante de ces filtres qui limite l'énergie déjà très réduite en harmonique. Cette méthode de travail s'est avérée absolument nécessaire afin de ne pas superposer plusieurs spectres qui pris un à un sont déjà très complexes. Quelques klystrons de base permettent de couvrir la gamme 15-145 GHz (*).

La sensibilité du spectromètre est limitée, pour les harmoniques de rang élevé par le peu d'énergie disponible ; quand cette énergie est suffisante, par le bruit du cristal qui provient du terme en $\frac{CI^2}{\nu}$ qui s'ajoute au bruit thermique kT .

I , intensité débitée par le cristal ; ν fréquence de l'information recueillie.

Quand l'énergie H. F. disponible est importante (fondamental d'un klystron) la sensibilité du vidéo est naturellement nettement inférieure à celle d'un spectromètre à modulation Stark. Par contre quand l'énergie H. F. devient de plus en plus faible, la sensibilité du spectromètre vidéo reste longtemps la même alors que celle du Stark s'effondre rapidement et ce dernier procédé devient vite inutilisable. Il semble que les sensibilités des deux procédés soient à peu

(*) Cette gamme vient d'être étendue jusqu'à 220 GHz.

près les mêmes vers 70 GHz. Le maximum de sensibilité s'obtient donc en utilisant un spectromètre Stark au-dessous de 70 GHz et un spectromètre vidéo au-dessus de 70 GHz. Aucune mesure précise de sensibilité n'a été faite ; en étalonnant avec des raies connues nous pouvons toutefois indiquer que la sensibilité ne permet pas la détection d'absorption inférieure à 10^{-7} par centimètre, mais qu'elle reste voisine de cette valeur sur une très grande gamme de fréquence (optimum vers 45 GHz avec le matériel utilisé).

De 15 à 145 GHz nous employons toujours le même standard de guide RG 53/U (guide 1,25 cm). Pour les hautes fréquences nous travaillons donc en surdimensionné. Les conditions locales imposées par les parois métalliques n'influencent plus qu'une faible partie de l'onde électromagnétique et la propagation tend à se rapprocher de celle d'une onde plane. Nous avons utilisé cette propriété pour diminuer l'atténuation de la cellule tout en employant une masse de gaz la plus importante possible. Les appareillages en guide surdimensionné sont de plus en plus utilisés (37).

II. — Spectre mesuré (20 à 2 mm)

L'installation de fréquence du laboratoire (38) ne permettait pas de mesurer les fréquences centrées sur 70 GHz (elle nécessitait la production d'harmoniques de rang 80).

Un nouveau dispositif a été réalisé (39), un klystron basse fréquence servant de relais entre l'étalon de

fréquence 5 MHz et le klystron 4 mm. Nous rappellerons que la précision des mesures se situe entre 10^{-6} et 10^{-7} . Cette grande précision est due au fait que les raies obtenues sont très fines et qu'elles ne sont pas perturbées par le champ Stark. Nous avons comparé nos mesures à celles des différents auteurs qui nous ont précédés. Pour toutes les mesures en Stark (23) (25) (27) (28) nous constatons une dispersion de ± 120 KHz environ. Pour les mesures en vidéo (26) cette dispersion n'est plus que de 50 KHz (2 transitions seulement dépassent 25 KHz). L'appareillage utilisé par Wertheimer (26) était entièrement différent du nôtre. Il semble donc que les mesures en vidéo soient plus précises que celles en Stark car systématiquement nous nous centrons au milieu des domaines d'erreurs.

L'appareillage assez simple que nous venons sommairement de décrire nous a permis de repérer environ 200 transitions de $S^{34}O_2^{16}$, $S^{32}O_2^{16}$ dans l'état fondamental et l'état excité v_2 . Les raies mesurées avec précision sont au nombre de 152 dont 40 seulement étaient jusqu'ici connues (*). On note trois interruptions de la gamme : 25,5-29 GHz et 52-58 GHz correspondent au fondamental et à l'harmonique 2 du klystron E. M. I. (les transitions correspondantes n'ont été mesurées que sommairement à l'ondemètre) ; 73,5-130 GHz correspond aux H_3 et H_4 (cette zone n'a pas été exploitée systématiquement, les renseignements recueillis par ailleurs étant suffisants pour l'étude envisagée). Toutes les transitions repérées ont été identifiées. Ceci représente la première partie du travail de dépouillement.

B. — IDENTIFICATION DU SPECTRE

L'identification du spectre se fait par comparaison avec le spectre théorique calculé à partir des constantes de rotation et de distorsion caractéristiques des différentes molécules. La théorie appliquée est celle de E. B. Wilson. Nous allons la particulariser à notre problème et indiquer les méthodes de calcul utilisées. Nous verrons que les calculs nécessaires à l'identification du spectre complet sont très importants. Par un calcul d'intensités relatives et un repérage préalable et empirique des transitions nous les avons fortement réduits. Le dépouillement des résultats expérimentaux permet de tirer quelques conclusions.

I. — Calcul théorique du spectre

1° Le rotateur rigide. — Nous avons vu que le calcul des énergies des niveaux de rotation d'un rotateur rigide se ramène au calcul des valeurs propres d'une matrice. Par convention les moments d'inertie d'une

toupie asymétrique sont classés par ordre décroissant $I_A < I_B < I_C$ de sorte que $\mu_C < \mu_B < \mu_A$. Les trois constantes de rotation qui caractérisent le rotateur rigide sont définies par :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A} = \frac{h\mu_A}{8\pi^2} \quad [B_1]$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} = \frac{h\mu_B}{8\pi^2} \quad [B'_1]$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_C} = \frac{h\mu_C}{8\pi^2} \quad [B''_1]$$

Les I_A , I_B et I_C correspondent aux moments d'inertie moyens de l'état de vibration étudié.

Nous savons que dans le cas particulier de $S^{32}O_2^{16}$, des différentes substitutions isotopiques et des différents états de vibration $A > B > C$, B et C étant du même ordre de grandeur (SO_2 est dite de type faiblement asymétrique). L'ellipsoïde d'inertie tend donc à se

(*) Voir documents C. N. R. S.

rapprocher de celui d'une toupie symétrique allongée ($I_A < I_B = I_C$). La première idée est donc d'essayer de déduire le calcul de la toupie faiblement asymétrique de celui de la toupie symétrique; calcul beaucoup plus simple E étant alors diagonale par rapport aux vecteurs $|J, K, M\rangle$. On choisit donc l'axe des z comme étant l'axe μ_A :

$$R = h \left(\frac{B+C}{2} J(J+1) \cdot I + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) \cdot E \right) [B_2]$$

$$\langle J, K, M | E | J, K, M \rangle = K^2$$

$$\langle J, K, M | E | J, K, \pm 2, M \rangle = \frac{C-B}{2A-B-C} \cdot \frac{1}{2} f^{\pm}(J, K).$$

Les termes non diagonaux sont proportionnels au coefficient $\frac{C-B}{2A-B-C} = b_p$ (p pour *prolate*). b_p est d'autant plus petit que la toupie asymétrique se rapproche de la toupie symétrique allongée. Si b_p est suffisamment petit on peut considérer les termes non diagonaux comme étant des infiniment petits du premier ordre et diagonaliser E par une méthode de perturbations stationnaires. Cette méthode sera d'autant plus valable que la toupie sera proche de la toupie symétrique. Les valeurs propres de E se mettent alors sous la forme:

$$w = K^2 + C_1 b_p + C_2 b_p^2 + C_3 b_p^3 + \dots + C_n b_p^n + \dots [B_3]$$

Pour une asymétrie donnée la précision augmente avec le nombre de termes utilisés. Les constantes C_n sont des fonctions de J et K, il est donc possible d'en faire des tables. En 1955, Townes et Schalow (40) donnent la première table comportant les coefficients jusqu'à C_5 pour $J \leq 10$ et C_3 pour $J = 11$ et 12. Depuis cette époque ces tables ont été à maintes reprises complétées: C_5 pour $J \leq 40$ (41), C_6 pour $J \leq 40$ (42), C_7 pour $J \leq 50$ (43) (44) (45). Dans le cas de SO_2 l'utilisation de ces tables s'est révélée impossible car elle entraîne des erreurs de calcul beaucoup trop importantes: l'asymétrie de SO_2 est relativement forte et en outre comme nous le verrons ultérieurement l'énergie du rotateur doit être calculée avec 9 chiffres exacts pour que l'erreur de calcul devienne inférieure à l'erreur expérimentale.

Il faut donc résoudre directement la diagonalisation de la matrice E. Malheureusement l'ordre de la matrice étant $2J+1$, dès que J croît les calculs deviennent très pénibles. Il faut essayer de simplifier le problème en réduisant l'ordre de la matrice. Ce problème a été étudié par King, Hainer et Cross (46); il est basé sur l'étude de la symétrie des niveaux de rotation. Les symétries permises doivent conserver l'ellipsoïde d'inertie et les équations qui déterminent le mouvement de rotation. Dans le cas d'une toupie asymétrique les opérations seront des rotations de π autour de chacun des trois axes principaux. Si S représente la matrice correspondant à l'une des symétries envisagée:

$$S | J, K, M \rangle = \pm | J, K, M \rangle. [B_4]$$

R et S possèdent donc les mêmes vecteurs propres qui peuvent se classer en deux catégories: ceux qui correspondent à la valeur propre $+1$ (les vecteurs symétriques), ceux qui correspondent à la valeur propre -1 (les vecteurs antisymétriques) [B₁] donne l'expression de R quand la base est constituée par les vecteurs propres de P_z . Si une nouvelle base constituée par les vecteurs propres de S est choisie la matrice R pourra se diviser en deux sous-matrices: celle qui correspond aux états symétriques (on la note $+$), celle qui correspond aux états antisymétriques (on la note $-$). La matrice de changement de base a été définie par Wang.

Trois symétries sont possibles mais deux seulement sont indépendantes; nous n'en avons employé qu'une il est donc possible de simplifier encore le problème. On montre que dans le cas d'une toupie symétrique une rotation de π autour de l'axe de symétrie, transforme la fonction d'onde Ψ en $(-1)^K \Psi$. Comme la toupie asymétrique peut être considérée comme étant la transition entre les deux types de toupie symétriques (allongée et aplatie) et comme cette transition est continue et ne peut modifier la symétrie des niveaux, nous pouvons nous servir de cette propriété pour scinder en deux parties les matrices R^+ et R^- précédemment établies. Cette seconde symétrie sera prise par rapport à l'axe de moindre inertie A. Il suffit pour cela de regrouper d'une part les vecteurs correspondant à K pair, d'autre part ceux correspondant à K impair. La notation de King, Hainer et Cross est dans le 1^{er} cas E (even), dans le 2^e cas O (odd). Après le changement de base envisagé et en utilisant les notations de King, Hainer et Cross, R se présente sous la forme suivante:

$$|E_k\rangle = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline k \text{ pair} & k \text{ impair} & k \text{ pair} & k \text{ impair} \\ \hline E^+ & 0 & & 0 \\ \hline 0 & O^+ & & \\ \hline & & E^- & 0 \\ \hline & & 0 & O^- \\ \hline \end{array}$$

Etat sym. Etat antisym.

$$R = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E(x) [B_5]$$

x paramètre d'asymétrie défini par Ray est une fonction de A, B et C:

$$x = \frac{2B-A-C}{A-C}$$

x varie donc de -1 à $+1$ en passant de la toupie symétrique allongée à la toupie symétrique aplatie.

Les coefficients des quatre sous-matrices dépendent de la correspondance entre le trièdre $Oxyz$ lié à la molécule et les constantes A, B, C. Les constantes A, B, C caractérisent la molécule et sont donc imposées. Comme SO_2 est voisine d'une toupie symétrique allongée

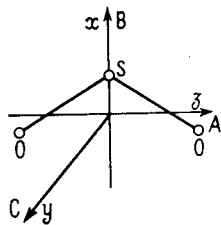


FIG. 2.

($\alpha \simeq -0,94$) il est intéressant de choisir α suivant l'axe de moindre inertie A, les termes diagonaux de $E_{(\alpha)}$ sont alors les plus importants et la diagonalisation est plus rapide. King, Hainer et Cross envisagent toutes ces permutations possibles; notre choix correspond au cas I_r.

Le problème traité de cette façon est général, il est valable quelle que soit l'asymétrie de la molécule. A ce stade nous avons le choix entre 2 méthodes: utiliser les tables de $E_{(\alpha)}$ ou diagonaliser les matrices pour la valeur de α correspondant à la molécule étudiée. La première table des $E_{(\alpha)}$ est due à King, Hainer et Cross (46) (47), elle donne $E_{(\alpha)}$ pour α variant de 1/10 en 1/10 pour tous les $J \leq 12$. Ces tables ont été à maintes reprises étendues et complétées:

α varie de 1/100 en 1/100 pour $J \leq 12$ (40); 1/10 en 1/10 pour $40 \geq J \geq 12$ (48). Elles ont été ensuite développées pour l'étude des toupies faiblement asymétriques mais dont l'asymétrie ne permet cependant pas l'utilisation de la forme B₃: α varie de 1/1 000 en 1/1 000 ($0,98 \geq \alpha \geq 0,88$) pour $8 < J \leq 12$ (49), de 1/100 en 1/100 ($1 \gg \alpha \gg 0,90$) pour $13 \leq J \leq 25$ (50). La table de $E_{(\alpha)}$ la plus étendue et la plus précise vient d'être établie en 1964; elle donne $E_{(\alpha)}$ pour toutes les valeurs de α variant par bond de 0,001 pour tous les $J \leq 20$ (51) (52) (53).

Malheureusement ces tables se sont révélées insuffisantes pour le cas étudié; elles ne s'étendent pas vers les J élevés et surtout l'interpolation pour une valeur bien précise de α introduit des erreurs de calcul trop importantes (nous verrons que nous chercherons à préciser le 6^e et même 7^e chiffre de α). Nous avons donc dû avoir recours à un calcul direct pour chaque valeur de α . King, Hainer et Cross proposent pour le calcul des valeurs propres une méthode d'approximation (46). Dans cette méthode la valeur propre inconnue est exprimée sous forme d'une fraction continue qui dépend de l'inconnue elle-même et il faut opérer par approximations successives. Cette méthode est assez longue, les valeurs propres issues d'une même matrice doivent être calculées une à une, la difficulté étant la même pour chacune de ces valeurs. M. le Professeur Pouzet, à qui nous avons posé le problème nous a proposé la méthode plus rapide de Rutishauser (54); c'est cette méthode qui a été utilisée et nous nous sommes rendu compte par la suite qu'elle venait d'être préconisée par Bennet, Ross et Wells (55). Cette méthode de calcul

permet d'atteindre des valeurs de J assez élevées sans que le temps de calcul devienne trop important. Les calculs ont été réalisés au Laboratoire de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Lille, la machine utilisée est une Bull gamme E. T. Le programme comporte deux parties: le calcul des coefficients des matrices, puis l'extraction des valeurs propres et le calcul des vecteurs propres. Les vecteurs propres permettent de connaître la base par rapport à laquelle R est diagonale. La méthode utilisée donne pour la valeur propre λ une erreur sur le 8^e chiffre significatif (1 à 2 unités). Cette précision s'est par la suite révélée insuffisante notamment pour les J élevés: J = 60 correspond en moyenne à une énergie de rotation de 36 000 GHz (1 200 cm⁻¹), J = 80, 72 000 GHz (2 400 cm⁻¹); les erreurs sont alors de l'ordre de quelques mégahertz sur les niveaux d'énergie donc sur les transitions.

Pour repérer chaque niveau d'énergie nous avons utilisé la notation de Mulliken (56). Chaque niveau est repéré par J, K₋₁ valeur de K pour le niveau correspondant de la toupie symétrique allongée, K₁ valeur de K pour le niveau correspondant à la toupie symétrique aplatie. La notation est donc J_{K-K₁}.

2° **La distorsion centrifuge.** — Nous avons vu que dans le cas d'une molécule orthorhombique le nombre de paramètres ζ caractérisant la distorsion se réduisait à 9. Nous pouvons encore particulariser le problème car dans le cas précis de SO₂ la molécule est plane. Kivelson (16) et Dowling (57), en faisant l'approximation des oscillateurs harmoniques (la fonction potentielle est limitée à des termes quadratiques), ont montré que dans ce cas il est possible de ramener les constantes de distorsion à 4 ζ indépendants:

$$\zeta_{xyxy} = \zeta_{yzyz} = 0 \quad [B_6]$$

$$\zeta_{yyyy} = \zeta_{xxxx} \frac{C_0^4}{B_0^4} + \zeta_{zzzz} \frac{C_0^4}{B_0^4} + 2\zeta_{xxzz} \frac{C_0^4}{A_0^2 B_0^2} \quad [B_7]$$

$$\zeta_{yyxx} = \zeta_{xxxx} \frac{C_0^2}{B_0^2} + \zeta_{xxzz} \frac{C_0^2}{A_0^2} \quad [B_8]$$

$$\zeta_{yyzz} = \zeta_{zzzz} \frac{C_0^2}{A_0^2} + \zeta_{xxzz} \frac{C_0^2}{B_0^2} \quad [B_9]$$

A₀, B₀ et C₀ sont les constantes de rotation correspondant à l'équilibre.

Les 4 ζ caractérisant la distorsion sont donc:

$$\zeta_{xxxx} \quad \zeta_{zzzz} \quad \zeta_{xxzz} \quad \zeta_{yyzz}$$

Pour un état donné le calcul du terme de distorsion S nécessite le calcul des 6 constantes A_i, celui de l'énergie du rotateur rigide W₀ et celui des quantités $\langle P_z^2 \rangle$ et $\langle P_z^4 \rangle$.

— W_0 se calcule facilement à partir de $[B_5]$ lorsque $E_{(x)}$ a été déterminé par le programme précédent.

— Un sous-programme permet le calcul des A_i . Ce sont des fonctions de 7 variables : les 4 ζ et A, B, C. Leurs expressions sont données dans le cas général par Kivelson et E. B. Wilson (12). Il suffit dans le cas présent d'y ajouter les relations $[B_6]$ $[B_7]$ $[B_8]$ $[B_9]$. La réduction du nombre des ζ nécessite l'introduction des constantes de rotation au repos ; nous verrons que ces valeurs sont difficiles à atteindre ; comme elles diffèrent peu des valeurs moyennes (tout au moins pour un état fondamental), nous pouvons en première approximation les remplacer par A, B, C. Ceci revient à commettre une erreur du second ordre sur W_0 . Cette approximation a été utilisée dans cette première partie du travail.

— Kivelson et E. B. Wilson (12) proposent plusieurs méthodes de calcul de $\langle P_z^2 \rangle$ et $\langle P_z^4 \rangle$; il a été impossible d'utiliser les méthodes approchées et le calcul a dû être mené d'une façon rigoureuse. Le calcul de ces quantités nécessite la connaissance de la valeur propre correspondante et de tous les coefficients de la matrice dont le niveau de rotation est issu. Nous renvoyons à l'article de Kivelson et E. B. Wilson pour les expressions assez complexes de $\langle P_z^2 \rangle$ et $\langle P_z^4 \rangle$.

Le problème du calcul théorique est donc en principe résolu mais si nous voulons identifier complètement un spectre de toupie asymétrique il est nécessaire de calculer tous les niveaux de rotation ; nous nous heurtons alors à l'importance des calculs nécessaires.

Il est *a priori* impossible de prévoir, avant le calcul, l'ordre de grandeur de la fréquence correspondant à une transition donnée ; c'est là que réside toute la difficulté de l'identification d'un spectre de toupie asymétrique. Nous allons voir comment nous avons résolu ce problème.

II. — Systématisation

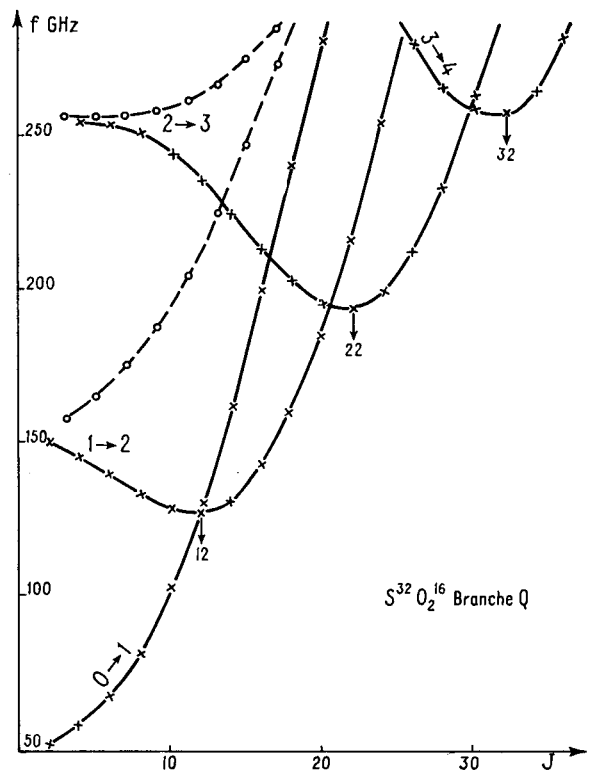
Plus le J sera élevé plus ce repérage préalable s'avérera nécessaire. J peut être très grand ; il faut donc limiter cette recherche. La limitation se fait en considérant les intensités relatives des transitions ; nous verrons que lorsque J croît l'intensité passe par un maximum puis décroît rapidement.

10 Fréquences du rotateur rigide. — Sirvetz (23) identifie exclusivement des transitions de la branche P et R telles que $\Delta K_{-1} = \pm 1$. On peut également remarquer que K_{-1} croît avec J. Il semble donc qu'en basse fréquence nous ne puissions rencontrer que ce type de transitions ou tout au moins qu'il est prépondérant car Sirvetz laisse de nombreuses transitions sans identification. Si le but était l'identification de quelques transitions supplémentaires il aurait sans doute suffi de ne calculer que ce type de transition. Comme nous

nous proposons l'identification totale d'un spectre très étendu en fréquence (plus de 10 fois celui de Sirvetz), nous avons cherché à repérer tous les types de transitions.

Nous nous sommes tout d'abord intéressé à la branche Q, le nombre de transitions étant assez restreint dans la gamme étudiée.

a) $\Delta K_{-1} = 1$. — La fréquence des transitions telles que K_{-1} passe de 0 à 1 augmente régulièrement avec J. Celles du type $1 \rightarrow 2$ donnent deux courbes suivant la parité de J : pour les J pairs (matrices E^+ et O^-) la courbe présente un minimum pour $J = 12$ puis croît rapidement, pour les J impairs (matrices E^- et O^+) la courbe se sépare rapidement de la précédente pour croître rapidement avec J. La courbe 1 représente la



COURBE I.

branche Q de $S^{32}O_2^{16}$ J variant de 0 à 40, f de 0 à 300 GHz. A l'exception de $0 \rightarrow 1$ nous constatons que ces courbes se séparent en deux familles. Pour J pair elles présentent un minimum régulièrement espacé ($1 \rightarrow 2$, $J = 12$; $2 \rightarrow 3$, $J = 22$; $3 \rightarrow 4$, $J = 32$...). Ce minimum croît rapidement avec K_{-1} . Pour J impair ce minimum n'existe plus, les courbes se séparent de moins en moins rapidement des précédentes au fur et à mesure que K_{-1} croît. Toutes ces transitions sont du type $\Delta K_{-1} = 1$, $\Delta K_1 = -1$.

b) $\Delta K_{-1} = 3,5\dots$ — On peut observer un même réseau de courbes mais à des fréquences beaucoup plus élevées. Aucune de ces transitions ne peut tomber dans notre zone expérimentale. Les intensités correspondantes sont en outre assez faibles. Toutes ces transitions sont du type $\Delta K_{-1} = 3,5\dots$, $\Delta K_1 = -3, -5\dots$

En conclusion pour $f < 150$ GHz nous ne pouvons rencontrer que des transitions du type :

$$J_{n,m} \rightarrow J_{n+1,m-1} \quad [B_{13}]$$

n pouvant prendre les valeurs 0 et 1, J pair.

Pour $S^{32}O_2^{16}$ il existe 13 transitions de ce type. Wertheimer (26) propose 11 transitions, Crable et Smith (22) 2, le spectre est donc complet. Par contre pour $S^{34}O_2^{16}$ et $S^{32}O_2^{16}$ les branches Q sont totalement inconnues. Les mêmes réseaux de courbes peuvent être construits ; ils diffèrent peu de ceux de $S^{32}O_2^{16}$.

Si le problème est simple pour la branche Q, il est par contre très complexe pour les branches P et R. A part la remarque faite par Sirvetz sur l'augmentation de K_{-1} avec J aucune loi simple n'apparaît. Le problème se complique encore quand apparaissent des isotopes et des états excités ; une même transition pour $S^{32}O_2^{16}$, $S^{34}O_2^{16}$ et $S^{32}O_2 \nu_2$ peut se situer dans des zones totalement différentes et ceci même pour des J faibles. La figure 3 en donne un exemple avec la transition $13_{3,11} \rightarrow 14_{2,12}$, les 3 transitions se répartissent sur plus de 16 GHz (plusieurs gammes de klystron).

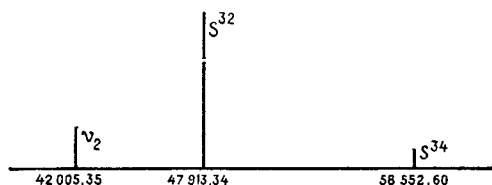


FIG. 3.

Ces variations semblent tout à fait irrégulières ; prenons par exemple 2 transitions de $S^{32}\nu_2$ situées dans la même zone expérimentale :

$$\begin{aligned} 33_{6,28} &\rightarrow 32_{7,25} \text{ mesurée à } 32\,214,62 \text{ MHz} \\ 35_{7,29} &\rightarrow 36_{8,30} \text{ mesurée à } 35\,448,00 \text{ MHz.} \end{aligned}$$

Les transitions correspondantes pour S^{32} se situent respectivement à 16 681,03 MHz et 51 185,22 MHz soit des écarts de $-15,5$ GHz et $15,8$ GHz. Ces écarts augmentent quand J croît ; il arrive même qu'une transition soit du type P pour une molécule et de type R pour l'autre.

Comme pour la branche Q nous avons essayé de grouper les transitions suivant l'évolution des K_{-1} ; cette classification n'a tout d'abord donné que des courbes

complexes car on assistait à des transformations incessantes de branches P en R et réciproquement. Nous avons alors choisi la convention suivante : quand une branche P se transforme en branche R nous continuerons à l'appeler branche P en lui attribuant une fréquence négative. f rotateur rigide = $\varphi(J)$ tracée dans des axes ou f peut être > 0 ou < 0 donne un réseau de courbes très régulier. Nous donnons comme exemple celui de $S^{32}O_2^{16}$ f variant de $+300$ à -300 GHz, J de 0 à 80 (*). Nous distinguerons plusieurs types de transitions :

a) $\Delta K_{-1} = 1$ type R. — Ce sont des courbes qui croissent rapidement avec J . A l'exception de $R_{0 \rightarrow 1}$ (le niveau $K_{-1} = 0$ n'est pas dégénéré), les courbes se scindent en deux parties suivant la parité de J .

$$\begin{aligned} J_{n,m} &\rightarrow (J+1)_{n+1,m+1} & J \text{ pair} & [B_{14}] \\ J_{n,m} &\rightarrow (J+1)_{n+1,m-1} & J \text{ impair} & [B_{15}] \end{aligned}$$

Pour $f < 150$ GHz 3 transitions seulement sont permises $J_0 \rightarrow (J+1)_1$, J pouvant prendre les valeurs 0, 2 et 4.

b) $\Delta K_{-1} = 1$ type P. — Elles constituent la majorité du spectre observé. Pour J pair ces courbes s'espacent régulièrement au fur et à mesure que K_{-1} croît. Elles sont du type :

$$J_{n,m} \begin{matrix} \xrightarrow{f>0} \\ \xleftarrow{f<0} \end{matrix} (J-1)_{n+1,m-1} \quad J \text{ pair} [B_{16}]$$

Pour J impair les courbes sont très spéciales ; elles ont tout d'abord la même allure que les précédentes puis s'en écartent, passent par un minimum et repartent vers les hautes fréquences. A l'exception de $P_{1 \rightarrow 2}$ le minimum est situé dans les $f < 0$ donc les transitions sont successivement du type P, R, P. Les minimums sont régulièrement espacés et décroissent rapidement. Les transitions sont du type :

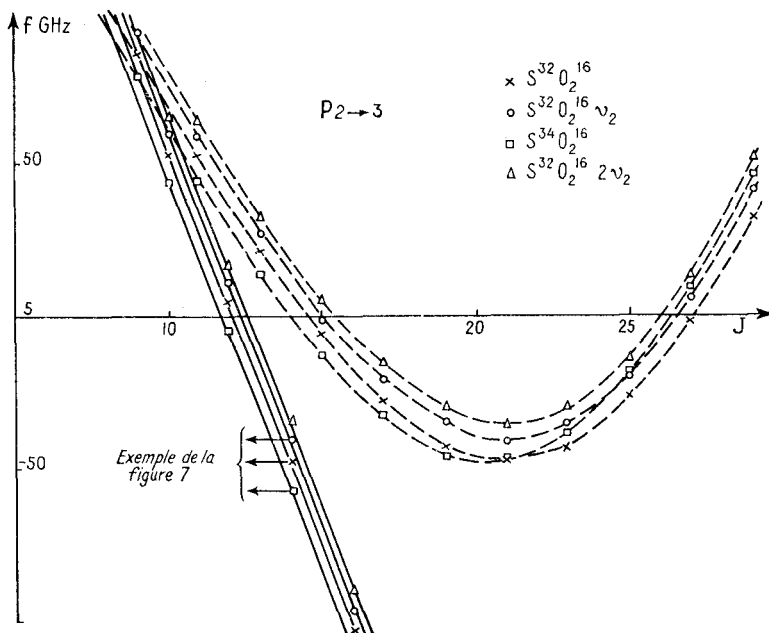
$$J_{n,m} \begin{matrix} \xrightarrow{f>0} \\ \xleftarrow{f<0} \end{matrix} (J-1)_{n+1,m-3} \quad J \text{ impair} [B_{17}]$$

Dans la zone expérimentale étudiée nous constatons donc que la majorité des transitions sont bien du type de celles qui ont été identifiées par Sirvetz ; toutefois il est possible de rencontrer des K_{-1} faibles associés à des J élevés ceci correspondant à la « remontée » des courbes $+1, -3$. Par exemple pour J voisin de 60 les K_{-1} valent 10, 11 et 12 mais également 5. Ce type de transition est en général omis par les auteurs qui se sont intéressés à ce spectre.

Nous remarquerons également que la classification suivant la parité de J correspond pour SO_2 à une classification par intensité ; comme nous le verrons les transitions du type $+1, -1$ et $+1, -3$ n'ont pas les mêmes intensités à J égal.

c) $\Delta K_{-1} = 3,5\dots$ — Nous sommes amenés à établir la même classification des différentes transitions. Aucune

(*) Voir documents C. N. R. S.



COURBE 2.

de ces raies ne tombe dans le domaine expérimental. Les plus proches correspondent à :

$$J_{n,m} \rightarrow (J - 1)_{n+3,m-3} \quad [B_{18}]$$

et sont toujours supérieures à 250 GHz.

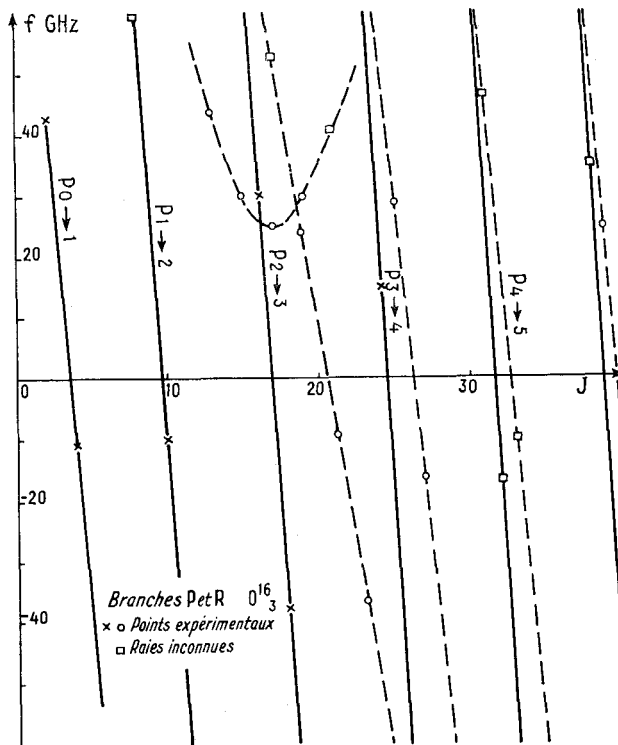
L'interpolation ou l'extrapolation de ces courbes permet de situer toute transition quelle que soit la valeur de J et de K_{-1} . Ceci présente de nombreux avantages :

— Le calcul théorique complet du spectre d'une toupie asymétrique devient possible avec un minimum de calculs numériques (nous verrons que pour SO_2 ceci entraîne le calcul simultané de 9 molécules).

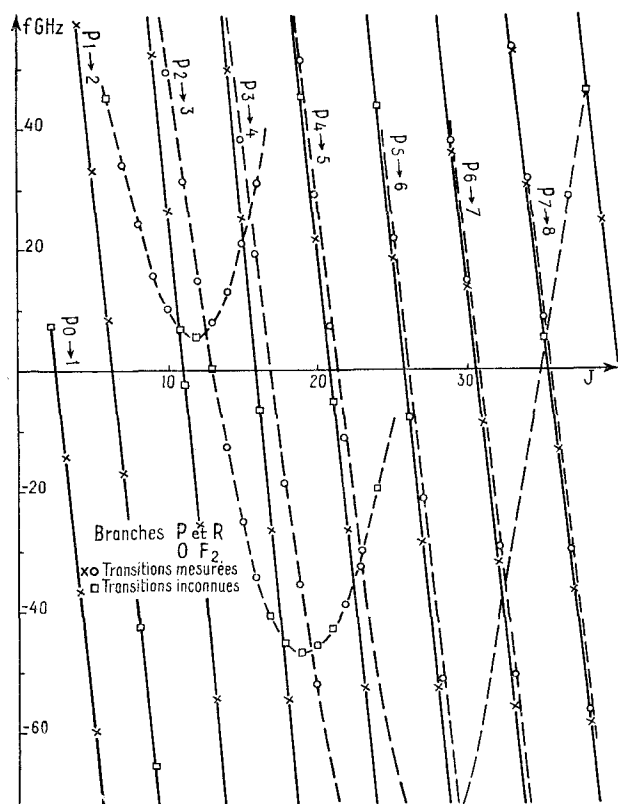
— Il en résulte un allègement considérable des calculs aux J élevés. Les courbes se réduisent alors à deux réseaux de droites parallèles qui se coupent; ceci conduit d'ailleurs à une diminution du nombre des transitions.

— Il est maintenant possible d'expliquer donc de prévoir l'évolution d'une même transition recherchée pour différents états excités ou différentes substitutions isotopiques. La courbe 2 représente les transitions de type $P_{2 \rightarrow 3}$ pour un état fondamental, deux états excités et un isotope. Nous voyons que les courbes se décalent lentement l'une par rapport à l'autre. Pour deux molécules données l'écart change de signe au passage de l'axe 0 des fréquences. Sur la courbe donnée en exemple nous voyons apparaître le cas de la figure 3; nous pouvons prévoir que cette même transition se situera environ à 36 GHz pour $2\nu_2$, 30 GHz pour $3\nu_2$. Nous pouvons également expliquer le comportement des deux transitions $33_{6,28} \rightarrow 32_{7,25}$ et $35_{7,29} \rightarrow 36_{6,30}$ qui appar-

tiennent toutes deux au type $P_{6 \rightarrow 7}$. La première est au-dessus de l'axe des J, la seconde en dessous; si nous considérons les décalages des fréquences par rapport à une autre molécule nous constatons qu'ils sont bien



COURBE 3.



COURBE 4.

de signes contraires. Nous voyons enfin qu'il suffit d'identifier une seule transition pour localiser toutes les transitions du même type.

— Il est possible de déterminer quelle sera la zone la plus intéressante du spectre (lieu des branches Q, tangentes des branches P...).

— Ces courbes peuvent s'appliquer à toutes les fréquences de type μ_B des toupies asymétriques. Sans aucun calcul nous les avons tracées pour OF_2 et O_3 . Nous nous sommes servis pour cela des identifications proposées pour O_3^{16} par Hughes (58) et Pierce (17), pour OF_2 par Pierce, Di Gianni et Jackson (59). Nous obtenons ainsi facilement de nombreux renseignements sur le spectre de ces deux molécules.

Nous situons les raies inconnues ; nous voyons que le spectre de O_3 est beaucoup moins dense que celui de SO_2 qui est lui-même moins fourni que celui de OF_2 (tous les niveaux de rotation sont alors permis et le réseau de courbes est plus dense) ; nous voyons que dans les deux cas les « remontées » des transitions du type :

$$J_{n,m} \begin{matrix} f < 0 \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ f > 0 \end{matrix} (J-1)_{n+1,m-3}$$

sont ignorées.

2° Limitation du spectre à l'aide des intensités relatives. — La mesure absolue de l'intensité d'une

transition est très difficile en spectroscopie hertzienne. La simplicité du spectromètre vidéo permet de travailler avec des phénomènes parfaitement reproductibles et il est aisé de comparer l'intensité de deux transitions voisines. Nous nous sommes donc orientés vers la recherche de l'intensité relative théorique des transitions. Un calcul précis n'est en aucune façon nécessaire ; il suffit de connaître l'ordre de grandeur.

Townes et Schalow (40) donnent le coefficient d'absorption maximum relatif à une transition.

$$\gamma_{\max} = \frac{8\pi h N f_\nu}{3c(kT)^2} \cdot \sqrt{\frac{\pi h ABC}{kT}} e^{-\frac{W_{J_{k-1,k_1}}}{kT}} (2J+1) |\mu_{ij}|^2 \frac{\nu^2}{\Delta\nu} \quad [B_{19}]$$

- N nombre de molécule par unité de volume,
 f_ν fraction des molécules qui se trouvent dans l'état de vibration étudié (pour $\text{S}^{32}\text{O}_2^{12}\nu_2$ f_ν vaudra 7,5 p. 100),
 ABC constantes de rotation de la molécule étudiée,
 $W_{J_{k-1,k_1}}$ énergie de rotation de la transition étudiée,
 $|\mu_{ij}|$ élément de matrice du moment dipolaire électrique correspondant à la transition étudiée,
 ν fréquence de la transition,
 $\Delta\nu$ largeur naturelle de la transition.

Nous désirons comparer les intensités de deux transitions correspondant à la même molécule ; ces transitions se situent environ à la même fréquence ; les observations se font à la même température. Avec ces restrictions [B₁₉] devient :

$$\gamma_{\max} = K e^{-\frac{W_{J_{k-1,k_1}}}{kT}} 2(J+1) |\mu_{ij}|^2 \quad [B_{20}]$$

$W_{J_{k-1,k_1}}$ est connue il est donc aisé de calculer l'exponentielle correspondante.

Le calcul des $|\mu_{ij}|^2$ est très compliqué car il nécessite la connaissance des fonctions d'ondes de la toupie asymétrique. Le problème a été partiellement résolu par King, Hainer et Cross (60) ; les quantités :

$$\frac{2(J+1) |\mu_{ij}|^2}{\mu^2} \quad [B_{21}]$$

sont tabulées pour quelques valeurs du paramètre d'asymétrie de Ray ($\alpha = -1 ; -0,5 ; 0 ; 0,5 ; 1$) et pour tous les $J \leq 12$. Ceci est nettement insuffisant pour nos besoins. Comme le paramètre d'asymétrie de SO_2 vaut $-0,94$ les intensités des transitions sont voisines de celles de la toupie symétrique allongée ; les valeurs données par King, Hainer et Cross permettent de guider l'interpolation de -1 à $-0,94$ l'erreur ne pouvant être importante. Il faut donc calculer [B₂₁]

pour la toupie symétrique allongée. Le problème est simple. Pour une transition du type $Q_{+1,-1}$ $2(J+1) |\mu_{ij}|^2$ vaut :

$$\frac{(2J+1)(J+K+1)(J-K)}{4J(J+1)} \quad [B_{22}]$$

sauf pour $Q_{0 \rightarrow 1}$ où elle vaut :

$$\frac{2J+1}{2} \quad [B'_{22}]$$

Pour une transition du type $R_{+1,-1}$:

$$\frac{(J+K+2)(J+K+1)}{4(J+1)} \quad [B_{23}]$$

à l'exception de $R_{0 \rightarrow 1}$:

$$\frac{J+2}{2} \quad [B'_{23}]$$

Pour une transition du type $P_{+1,-3}$ et $P_{+1,-1}$:

$$\frac{(J-K-1)(J-K)}{4J} \quad [B_{24}]$$

sauf pour $P_{0 \rightarrow 1}$:

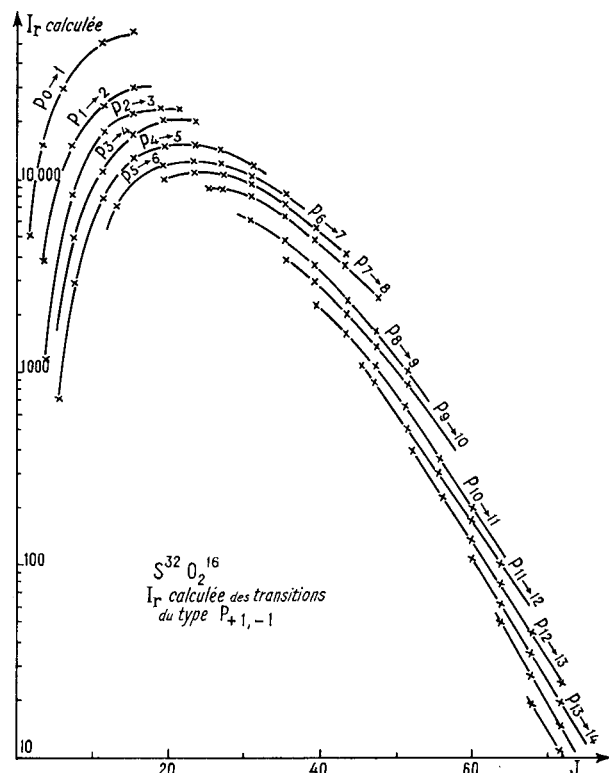
$$\frac{J-1}{2} \quad [B'_{24}]$$

Les intensités relatives s'obtiennent donc en combinant ce terme avec l'exponentielle. A la température ambiante $\frac{kT}{h}$ vaut 6 000 GHz ; assez rapidement

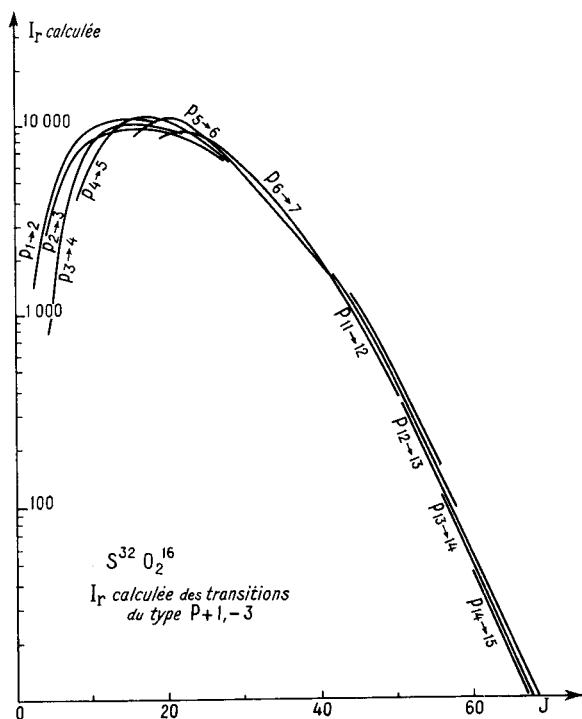
$e^{-\frac{h\nu_R}{kT}}$ n'est plus négligeable. L'atténuation correspondante vaut 10 pour 14 000 GHz ($J \simeq 35$) 100 pour 28 000 GHz ($J \simeq 50$) 1 000 pour 43 000 GHz ($J \simeq 60$). Aux J élevés l'exponentielle l'emporte sur le terme $(2J+1) |\mu_{ij}|^2$ et on assiste à une décroissance rapide de l'intensité relative. Les courbes 5 et 6 représentent la variation de l'intensité relative pour les transitions les plus fréquentes $P_{+1,-1}$ et $P_{+1,-3}$. Le premier type de transitions correspond à des raies plus intenses, le maximum est de l'ordre de 30 000 pour $J \simeq 22$. L'intensité relative du second type de transition ne dépasse pas 10 000 ; le maximum est atteint pour $J \simeq 16$. Dans les deux cas les différentes branches correspondant aux valeurs croissantes de K_{-1} se rejoignent vers les J élevés. Les transitions du type $Q_{+1,-1}$ et $R_{+1,-1}$ sont plus intenses et atteignent 60 000 ; comme elles n'apparaissent qu'en J peu élevé, l'exponentielle de population n'influe guère.

Ces courbes restent valables pour les états excités et les substitutions isotopiques. En effet les A, B, C varient relativement peu d'une molécule à l'autre. Il suffit alors dans $[B_{18}]$ de faire varier N ou f_v . Les intensités relatives de $S^{34}O_2^{16}$ se déduisent des courbes de $S^{32}O_2^{16}$ en divisant par 24, celles de $S^{32}O_2^{16} \nu_2$ en divisant par 13.

Le calcul des intensités relatives permet de lever le



COURBE 5.

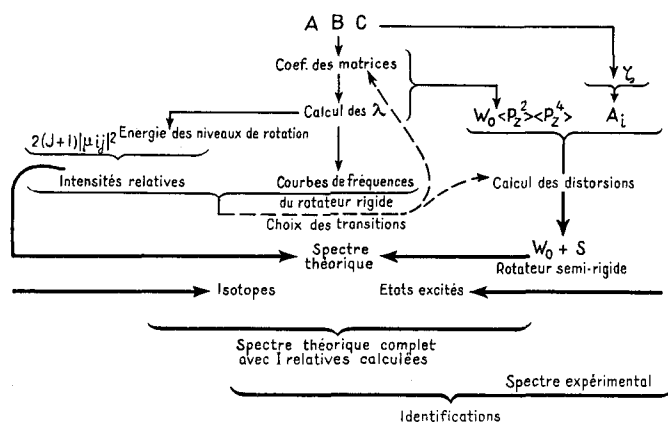


COURBE 6.

doute lors de certaines identifications. Pour une molécule donnée et un type de transitions donné il est maintenant facile de savoir jusqu'à quelle valeur maximum de J doit être poussé le calcul.

3° **Schéma des calculs.** — Le tableau I schématise notre méthode de travail. En traits pleins se trouve retracées les différentes étapes des calculs nécessaires : calcul approché des intensités relatives, de la fréquence du rotateur rigide, des distorsions centrifuges. Le pointillé indique comment se fait le choix parmi les multiples transitions possibles. Les courbes de fréquence du rotateur rigide sont « amorcées » en calculant jusqu'à $J = 20$ ou 30 toutes les transitions (le calcul est alors rapide)

TABLEAU I



puis l'extrapolation des courbes permet de choisir les transitions de $J > 30$ qui tomberont dans la gamme expérimentale. Le calcul se fait naturellement de proche en proche : la tranche 30-50 est par exemple calculée ; ce calcul remplace l'extrapolation $50 > J > 30$ ce qui permet de préciser les courbes pour $J > 50$... Les intensités relatives indiquent quand il est nécessaire d'interrompre le calcul. Les traits doubles correspondent au regroupement des renseignements qui vont permettre l'identification du spectre expérimental.

Ce procédé permet d'éviter la plus grande partie des calculs théoriques tout en étant certain de n'oublier aucune transition. Il remplace avantageusement les recherches par tâtonnement qui sont utilisées en règle générale pour les toupies asymétriques.

III. — Premières conclusions

Le calcul des intensités relatives nous indique qu'avec la sensibilité du spectromètre le spectre observé devrait comprendre essentiellement des transitions correspondant à $S^{34}O_2^{16}$, $S^{32}O_2^{16}$ dans l'état fondamental et dans l'état ν_2 ; la probabilité de voir des transitions appartenant à $3^{33}O_2^{16}$ (0,7 p. 100) et $S^{32}O_2^{16}2\nu_2$ (0,6 p. 100)

est très faible. Les calculs n'ont donc tout d'abord été menés que pour les 3 premières molécules.

TABLEAU II

MHz	$S^{32}O_2^{16}$	$S^{32}O_2^{16}\nu_2$	$S^{34}O_2^{16}$
A	60 778,79	61 956,099 9	58 991,212
B	10 318,10	10 320,566 3	10 318,404
C	8 799,96	8 784,120 7	8 761,412
ζ_{xxxx}	- 0,039 696	- 0,053 356 577	- 0,039 698
ζ_{zzzz}	- 9,809 8	- 10,576 145 3	- 9,241 3
ζ_{zzxx}	0,411 70	0,343 033 027	0,399 60
ζ_{zzxz}	- 0,053 203	- 0,089 447 004	- 0,052 739

Les paramètres de rotation et de distorsion utilisés sont les suivants : tableau II. Pour $S^{32}O_2^{16}$ les A, B, C sont ceux obtenus par moindres carrés par Kivelson (16), les ζ sont eux calculés à partir des fréquences des vibrations fondamentales par ce même auteur. Alors que les A, B, C et ζ obtenus par moindres carrés donnaient en moyenne $f_m - f_c = 0,23$ MHz, la série de paramètres que nous prenons donne $(f_m - f_c)$ moyen = 1,32 MHz. Bien que cet écart soit plus important les ζ calculés semblent plus valables que les ζ déduits des résultats hertziens, ces derniers ne donnant que l'ordre de grandeur des fréquences des vibrations fondamentales. Pour $S^{34}O_2^{16}$ les constantes de départ sont celles obtenues par Smith (25). Les ζ sont déduits des ζ calculés de $S^{32}O_2^{16}$ en supposant que la substitution isotopique modifie très peu la structure de la molécule et les constantes caractérisant la fonction potentielle. Un moindre carré sur la fréquence du rotateur rigide des 6 transitions de J faible connues (les ζ ont permis le calcul des S) permet de déduire les A, B, C. Quant aux constantes de $S^{32}O_2^{16}\nu_2$ elles étaient inconnues au début de ce travail. L'étude de la gamme 2 mm riche en raies intenses de la branche Q nous avait signalé l'existence de transitions fortes n'appartenant à aucune des deux molécules précédentes ; il s'agissait donc de la branche Q de l'état excité le plus abondant. Nous nous apprêtions à tenter l'identification à l'aide de ce spectre quand deux séries de paramètres ont été proposés pour cet état ν_2 : Morino, Oka, Kikuchi, Matsumura et Saito (61) donnent les A, B, C ; Van Riet (28) calcule les A, B, C et ζ par une méthode de moindres carrés utilisant 10 transitions mesurées de 13 à 23 GHz. Les deux séries de constantes de rotation diffèrent assez l'une de l'autre ; nous avons choisi la seconde, le travail nous apparaissant plus complet.

L'identification du spectre mesuré a été possible. Toutes les transitions ont été identifiées, elles englobent pour $S^{32}O_2^{16}$ des $J < 60$ pour $S^{34}O_2^{16}$ et $S^{32}O_2^{16}\nu_2$ des

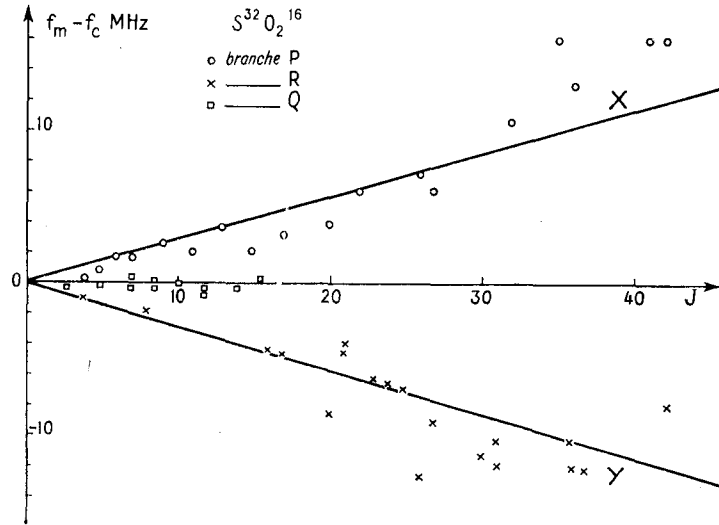
$J < 40$. Tout le spectre de fréquence > 30 GHz était à peu près inconnu et constitue la partie principale de notre travail. Quant aux basses fréquences < 30 GHz elles nous ont servi à comparer nos mesures et nos calculs à ceux de différents auteurs qui ont peu à peu identifié cette zone. Toute cette étude avait été faite en Stark. Aux différents travaux cités il faut ajouter une récente étude, également en Stark, de M. de Hemptinne, Greindl, Van Riet (27). Nous avons mesuré et identifié 112 transitions nouvelles. La plupart de ces identifications ont été publiées; afin de ne pas trop alourdir l'exposé nous ne reporterons ici aucun des résultats déjà donnés dans (29) (30) (31). Rappelons seulement que pour toute transition identifiée nous donnons f mesurée, f du rotateur semi-rigide, S , $f_m - f_c$, l'intensité relative calculée. On remarquera l'importance des distorsions centrifuges qui atteignent souvent plusieurs GHz. Ces résultats permettent de tirer les premières conclusions.

1° J faibles. — a) $S^{32}O_2^{16}$. — Avec les paramètres utilisés $f_m - f_c$ est important il atteint en moyenne 2 MHz pour des transitions de $J \simeq 10$, 10 MHz pour celles de $J \simeq 35$... Ceci confirme la réserve formulée par Smith (25) déduisant les ζ de $S^{34}O_2^{16}$ de ceux calculés par Kivelson pour $S^{32}O_2^{16}$ il s'inquiète de la validité de ces constantes de départ; afin de les tester il mesure la transition $2_{0,2} \rightarrow 1_{1,1}$ de $S^{32}O_2^{16}$ à 12 256,64 MHz, il la calcule à 12 256,14 MHz (nos calculs donnent 12 256,135 MHz), $f_m - f_c$ vaut donc 0,50 MHz ce qui est important pour un J aussi faible. Il faut toutefois faire la remarque que Smith ne s'est servi que des ζ calculés de Kivelson; si ceux-ci sont corrects et que les A, B, C sont la cause des écarts importants observés, les paramètres de rotation et de distorsion de $S^{34}O_2^{16}$ restent valables. C'est cette hypothèse qui se confirme. Les écarts $f_m - f_c$ observés ne se répartissent pas au hasard. Ils sont très faibles pour les raies de la branche Q: moyenne de 0,30 MHz pour des $2 \leq J \leq 16$ (tableau III). Ils sont beaucoup plus importants pour

TABLEAU III

$f_m - f_c$ (MHz)		$f_m - f_c$ (MHz)	
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$	0,21	$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$	0,61
$4_{0,4} \rightarrow 4_{1,3}$	0,15	$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$	0,18
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	0,11	$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$	- 0,33
$8_{0,8} \rightarrow 8_{1,7}$	0,17	$6_{1,5} \rightarrow 6_{2,4}$	- 0,71
$12_{1,11} \rightarrow 12_{2,10}$	0,25	$16_{1,15} \rightarrow 16_{2,14}$	- 0,22
$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$	- 0,04	$4_{1,3} \rightarrow 4_{2,2}$	- 0,59

les branches P et R, croissent régulièrement avec J , sont positifs pour la branche P et négatifs pour la branche R (les valeurs exactes ont été calculées en (30)



COURBE 7.

et (31)). La courbe 7 traduit clairement ces remarques. Nous possédons alors un moyen très simple de réduire l'écart moyen $f_m - f_c$ pour toutes les transitions. En effet pour une branche Q $J_{\kappa-1} \rightarrow J_{\kappa-1}$:

$$f_c = \frac{A - C}{2} (\lambda_{\kappa-1}' - \lambda_{\kappa-1})$$

pour une branche P et R:

$$(J - 1)_{\kappa-1} \rightarrow J_{\kappa-1}$$

$$\pm f_c = (A + C)J + \frac{A - C}{2} (\lambda_J - \lambda_{J-1})$$

+ correspondant à une transition de la branche R.
- à celle d'une branche P.

f_c étant trop importante pour une branche R, trop faible pour une P il suffit de réduire la quantité $A + C$. Cette modification entraînera une variation linéaire en J de $f_m - f$. Nous avons déterminé graphiquement la correction à apporter en traçant les deux axes OX et OY symétriques par rapport à l'axe des J . $f_m - f_c$ doit maintenant être compté pour une branche Q par rapport à l'axe des J (rien ne change) pour une branche P par rapport à l'axe OX, pour une branche R par rapport à l'axe OY. La courbe 7 traduit parfaitement l'amélioration apportée à $f_m - f_c$ moyen. Par rapport aux A, B, C proposés par Kivelson (tableau (II) nous diminuons la quantité $A + C$ de 0,277 MHz sans modifier $A - C$ et κ . Nous obtenons donc 3 équations à 3 inconnues qu'il est assez facile de résoudre:

$$A = 60\,778,652 \text{ MHz}$$

$$B = 10\,317,962 \text{ MHz}$$

$$C = 8\,799,822 \text{ MHz.}$$

Les fréquences calculées avec ces constantes de rotation et les ζ calculés par Kivelson ont été pour la plupart

données (29) (30). Pour toutes les transitions de $J \leq 12$, $f_m - f_c$ vaut en moyenne 0,40 MHz; l'amélioration est importante (facteur 5 à 6) mais l'écart reste cependant supérieur à l'erreur expérimentale. Si nous reprenons la raie $2_{0,2} \rightarrow 1_{11}$ prise comme test par Smith f_c vaut 12 256,69 MHz et $f_m - f_c = -0,05$ MHz ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

b) $S^{34}O_2^{16}$. — Ce qui précède tend à prouver que les paramètres de $S^{34}O_2^{16}$ sont valables. En effet nous constatons une bonne coïncidence entre le calcul théorique et l'expérience. Pour les transitions de $J \leq 12$, $f_m - f_c$ vaut 0,20 MHz en moyenne.

c) $S^{32}O_2^{16}$. — Nous avons enregistré de grands écarts pour cette molécule surtout en haute fréquence. $f_m - f_c$ moyen pour les 9 raies mesurées dans la zone 2 mm est de 12 MHz; ces raies correspondent en majorité à des J faibles. Par exemple $1_{41,13} \rightarrow 1_{42,12}$ mesurée à 135 531,58 MHz est calculée à 135 510,72 MHz. $f_m - f_c$ est en général de l'ordre de la distorsion; il semble donc que l'erreur provienne également des constantes de rotation. Les paramètres de départ sont obtenus par Van Riet (28) par une méthode de moindres carrés utilisant 10 transitions de $J < 30$ mesurées entre 13 et 23 GHz. Nous avons repris les mesures et les calculs de ces transitions sans qu'aucune divergence n'intervienne. Il semble donc que les paramètres obtenus à partir d'un nombre assez restreint de transitions mesurées sur une petite zone de fréquence soit incapables de rendre compte de la totalité du spectre.

2° J élevés. — Pour les trois types de molécules la distorsion croît avec l'énergie du rotateur rigide, donc avec J . Ce terme n'est bientôt plus un terme de correction et prend une importance considérable. La transition $5_{14,48} \rightarrow 5_{05,45}$ de $S^{32}O_2^{16}$ mesurée à 32 829,93 MHz possède par exemple une distorsion de près de 14 000 MHz. Il faut en outre remarquer que la distorsion

correspondant à une raie s'obtient par différence des distorsions S des 2 niveaux correspondants. A J égal les S ont le même ordre de grandeur, mais les ΔS peuvent être totalement différents. Prenons 2 exemples typiques :

$$\begin{array}{l} S^{32}O_2^{16} \quad 5_{14,48} \rightarrow 5_{05,45} \quad \begin{array}{l} S_{50} = -49\,150,0 \\ S_{51} = -35\,380,1 \\ \hline \Delta S = -13\,769,9 \text{ MHz} \end{array} \\ S^{32}O_2^{16} \quad 5_{010} \rightarrow 5_{19} \quad \begin{array}{l} S_{51} = -42\,221,5 \\ S_{50} = -41\,839,4 \\ \hline \Delta S = -382,1 \text{ MHz} \end{array} \end{array}$$

On notera également le comportement spécial des transitions J élevé K_{-1} faible (remontées des branches $P_{+1,-3}$). Les distorsions sont positives et anormalement élevées; c'est le cas de la première transition prise comme exemple.

Il est évident que l'approximation du rotateur semi-rigide telle qu'elle a été développée par E. B. Wilson et Kivelson doit être insuffisante pour traiter de tels cas. C'est ce qui semble apparaître pour les trois molécules étudiées: même quand les paramètres utilisés rendent compte des transitions de J faible nous observons un décrochage important aux J élevés.

Afin de préciser les paramètres et de faire apparaître clairement ces phénomènes de second ordre, nous avons repris la détermination des constantes de rotation et de distorsion par une méthode de moindres carrés. Ce travail aura également pour but de voir s'il est possible d'obtenir valablement les ζ à partir de résultats purement hertziens et si ce procédé est plus précis que le calcul à partir des fréquences des vibrations normales. S'il en était ainsi il deviendrait alors évident que la mesure des distorsions centrifuges du spectre de rotation fournirait un moyen d'accès à la fonction potentiel, moyen dont la précision serait compétitive avec l'étude du spectre de vibration.

C. — CALCUL DES PARAMÈTRES DE ROTATION ET DE DISTORSION

I. — Programme de calcul

Nous avons vu que f calculée = $W^1 - W^2 = \Delta W$; c'est une fonction de 7 paramètres A, B, C et les 4 ζ définis en $[B_6] [B_7] [B_8] [B_9]$. Ces paramètres seront notés Z . Nous poserons :

$$R = f_m - f_c = f_m - \Delta W \quad [C_1]$$

$$f_m = \Delta W + \sum_i \frac{\partial \Delta W}{\partial Z_i} dZ_i \quad [C_2]$$

donc :

$$R = \sum_i \frac{\partial \Delta W}{\partial Z_i} dZ_i \quad [C_3]$$

R est connu en comparant l'expérience et le calcul théorique; $\frac{\partial \Delta W}{\partial Z_i}$ peut être calculé; il est donc possible d'en déduire les dZ .

$[C_3]$ est une équation à 7 inconnues. Il faut donc poser au moins 7 équations de ce type donc connaître un minimum de 7 transitions :

$$R_j = \sum_i \frac{\partial \Delta W_j}{\partial Z_i} dZ_i \quad [C_4]$$

i variant de 1 à 7 :

$$j \geq 7.$$

Pour réduire l'erreur il est nécessaire de prendre j

le plus grand possible ; nous obtenons alors un système surabondant. Les R_j seront minimisés par variation des dZ_i .

[C₄] peut se mettre sous forme matricielle :

$$R = TA \quad [C_5]$$

R matrice colonne j éléments,

T matrice $7 \times j$,

Δ matrice colonne 7 éléments, les inconnues du problème.

$$\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ R_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Delta W_1}{\partial Z_1} & \frac{\partial \Delta W_1}{\partial Z_2} & \frac{\partial \Delta W_1}{\partial Z_3} & \dots & \frac{\partial \Delta W_1}{\partial Z_7} \\ \frac{\partial \Delta W_2}{\partial Z_1} & \frac{\partial \Delta W_2}{\partial Z_2} & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \Delta W_3}{\partial Z_1} & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \Delta W_j}{\partial Z_1} & \vdots & \vdots & & \frac{\partial \Delta W_j}{\partial Z_7} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dZ_1 \\ dZ_2 \\ dZ_3 \\ \vdots \\ dZ_7 \end{pmatrix} \quad [C_6]$$

Le problème revient à calculer les quantités $\frac{\partial \Delta W_j}{\partial Z_i}$.

1° Calcul des éléments de la matrice T. —

D'après la forme même de :

$$W_0 = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_{(x)}$$

nous sommes amenés à choisir comme variables Z :

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{A+C}{2} & Z_4 &= \zeta_{xxxx} \\ Z_2 &= \frac{A-C}{2} & Z_5 &= \zeta_{zzz} \\ Z_3 &= x = \frac{2B-A-C}{A-C} & Z_6 &= \zeta_{xxxz} \\ & & Z_7 &= \zeta_{xzxx} \end{aligned}$$

L'expression [C₇] reprend celle de Kivelson en développant W_0 et en l'adaptant à nos choix de variables Z et de $E_{(x)}$:

$$\begin{aligned} W &= Z_1 J(J+1) + Z_2 E_{(z_3)} - (D_J + 2R_6) J^2 (J+1)^2 \\ &\quad - (D_{JK} - 4R_6) J(J+1) \langle P_z^2 \rangle - (D_K + 2R_6) \langle P_z^4 \rangle \\ &\quad + 2\sigma \delta_J J(J+1) (\langle P_z^2 \rangle - X^2 - \eta) \\ &\quad + 4R_5 \sigma (\langle P_z^2 \rangle (\eta + X^2) - \langle P_z^4 \rangle) \\ &\quad + 4R_5 \sigma^2 (\langle P_z^4 \rangle - 2 \langle P_z^2 \rangle (X^2 + \eta) + (X^2 + \eta)^2) \end{aligned} \quad [C_7]$$

avec :

$$\begin{aligned} D_J &= -\frac{1}{32} [3Z_4 + 3\zeta_{yyyy} + 2\zeta_{xyyy}] \\ D_K &= D_J - \frac{1}{4} [Z_5 - Z_6 - \zeta_{yyzz} - 2Z_7] \end{aligned}$$

$$D_{JK} = -D_J - D_K - \frac{Z_5}{4}$$

$$R_5 = -\frac{1}{32} (Z_4 - \zeta_{yyyy} - 2Z_6 - 4Z_7 + 2\zeta_{yyzz})$$

$$R_6 = \frac{1}{64} (Z_4 + \zeta_{yyyy} - 2\zeta_{xyyy})$$

$$\delta_J = -\frac{1}{16} (Z_4 - \zeta_{yyyy})$$

$$\sigma = \frac{3 - Z_3}{1 + Z_3}$$

$$X = K_{-1} \quad (\text{notation de Mulliken})$$

$$\eta = \frac{2E_{(z_3)}}{3 - Z_3} + \frac{1 - Z_3}{3 - Z_3} J(J+1) - X^2$$

Le calcul exact des dérivées partielles est très pénible : $R_5, R_6, \delta_J, D_K, D_J, D_{JK}$ sont fonctions de Z_4, Z_5, Z_6, Z_7 mais aussi de Z_1, Z_2, Z_3 (voir [B₇] [B₈] [B₉]) ; $E_{(z_3)}$ est une fonction complexe de Z_3 ; $\langle P_z^2 \rangle$ et $\langle P_z^4 \rangle$ sont des fonctions complexes de Z_1, Z_2, Z_3 . Il est toutefois inutile de traiter ce problème avec rigueur car [C₇] n'est qu'une formule approchée et en outre nous calculons de petites variations par itérations successives.

Au cours d'une itération nous utiliserons les approximations suivantes :

$$\begin{aligned} \zeta_{yyyy} &= Z_4 L^2 + Z_5 S^2 + 2Z_6 LS & [C_8] \\ \zeta_{xyyy} &= Z_4 L + Z_6 S & [C_9] \\ \zeta_{yyzz} &= Z_5 S + Z_6 L & [C_{10}] \end{aligned}$$

L et S seront considérées comme étant des constantes t

$$L = \left(\frac{C_0}{B_0} \right)^2 \quad S = \left(\frac{C_0}{A_0} \right)^2$$

En général A_0, B_0, C_0 sont remplacées par A, B, C : nous discuterons ultérieurement de la validité de cette approximation.

$R_5, R_6, \delta_J, D_K, D_J, D_{JK}$ ne sont plus que des fonctions simples de Z_4, Z_5, Z_6, Z_7 .

$\langle P_z^2 \rangle$ et $\langle P_z^4 \rangle$ seront des constantes $\langle P_z^2 \rangle = \frac{\partial W_0}{\partial A}$ [C₁₁] voir (13).

[C₇] permet de former l'expression ΔW . Pour une transition donnée les 7 dérivées partielles donneront une ligne de la matrice T. Nous avons présenté ce calcul sous forme matricielle.

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \Delta W_n}{\partial Z_1} \\ \frac{\partial \Delta W_n}{\partial Z_2} \\ \frac{\partial \Delta W_n}{\partial Z_7} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{1,1} & F_{1,2} & F_{1,3} & \dots & F_{1,12} \\ F_{2,1} & F_{2,2} & F_{2,3} & & \vdots \\ F_{7,1} & F_{7,2} & & & F_{7,12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1 \\ G_2 \\ \vdots \\ G_{12} \end{pmatrix} \quad [C_{12}]$$

$$\sum_{i=1}^7 \frac{\partial \Delta W_n}{\partial Z_i} = F_n \cdot G_n$$

F matrice 7×12 ; G matrice colonne d'ordre 12. Il reste à expliciter les coefficients des matrices F et G (*).

En résumé si nous possédons j transitions [C₁₂] sera résolu j fois; les $7j$ coefficients ainsi calculés constitueront la matrice T et l'écriture de $R = T\Delta$ devient possible.

2° **Résolution par moindres carrés.** — Il existe plusieurs critères possibles pour définir la valeur probable des dZ . Nous avons choisi celui des moindres carrés. Considérons les résidus :

$$r_k = R_k - \sum_{i=1}^7 \frac{\partial \Delta W_k}{\partial Z_i} dZ_i \quad [C_{16}]$$

Il faut rendre $\sum r_k^2$ minimum :

$$\sum_k r_k^2 = \tilde{r} \cdot r \quad \tilde{r} \text{ transposée de } r$$

$$\sum r_k^2 = (\tilde{R} - \tilde{\Delta T})(R - T\Delta)$$

en posant $2\tilde{T} \cdot T = T'$ et $2\tilde{T}R = R'$:

$$\sum r_k^2 = \frac{1}{2}(\tilde{\Delta T}'\Delta - \tilde{\Delta}R') + \tilde{R} \cdot r \quad [C_{17}]$$

Au cours d'une itération le second terme de [C₁₇] reste constant; pour minimiser $\sum r_k^2$ il faut donc que :

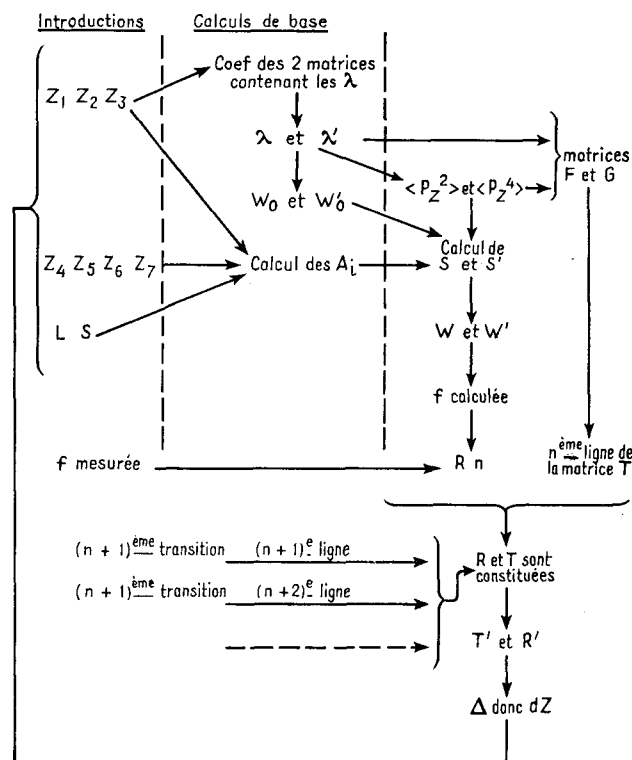
$$T'\Delta = R' \quad [C_{18}]$$

T' est une matrice carrée d'ordre 7, [C₁₈] est donc un système linéaire de 7 équations à 7 inconnues (les dZ sont les coefficients de la matrice Δ).

Il est possible de donner un poids à chaque r_k , ce poids exprimant le degré de confiance que l'on a pour la $k^{\text{ième}}$ transition. Nous avons évité un tel procédé, les phénomènes sont trop complexes pour qu'une orientation impartiale des calculs soit possible. Avec des poids judicieusement répartis il est en effet toujours possible de réduire l'écart mais ce procédé ne reflète nullement la réalité physique. Nous avons préféré introduire un grand nombre de transitions ($j \gg 7$) de natures différentes (P, Q, R) de fréquences bien distinctes (de 15 à 150 GHz) et leur attribuer toute le même poids.

Le tableau IV résume le schéma d'une itération; nous y avons développé les étapes des calculs relatifs à la $n^{\text{ième}}$ transition. Le programme est entièrement automatique, il suffit à chaque itération d'ajouter les dZ obtenus aux Z introduits et de reprendre le calcul. Les f_m ont été introduits une fois pour toute et c'est l'évolution des R qui permet de juger de l'amélioration apportée aux paramètres de départ. Quand la valeur

TABLEAU IV



moyenne des R cesse de diminuer nous considérons le problème comme résolu; le nombre d'itérations nécessaires dépend de l'importance des R de départ et de la rapidité de la convergence. Les résultats seront d'autant plus valables qu'ils porteront sur un nombre plus important de transitions. Nous avons successivement appliqué ce calcul aux 3 molécules étudiées.

II. — $S^{32}O_2^{16}$ dans l'état $(0, 1, 0)$

Lors de l'identification du spectre nous avons vu que les paramètres utilisés pour $S^{32}O_2^{16}$ dans l'état v_3 ne rendaient qu'imparfaitement compte du spectre observé notamment en haute fréquence. Nous avons donc tout d'abord repris le calcul des paramètres de cette molécule.

Il reste toutefois à préciser la valeur des constantes L et S introduites en [C₈], [C₉], [C₁₀]. Une première approximation consiste à remplacer les constantes de rotation caractérisant la molécule à l'équilibre par celles correspondant à l'état étudié; cette méthode a été jusqu'ici appliquée par les quelques auteurs ayant fait de tels calculs. La validité de cette approximation est critiquable lorsque l'état étudié est un état excité. En effet

(*) Voir documents C. N. R. S.

en nous reportant au livre de Herzberg (62) nous voyons que :

$$A_v = A_0 - \sum_{i=1}^3 \alpha_i^A \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad [C_{19}]$$

$$B_v = B_0 - \sum_{i=1}^3 \alpha_i^B \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad [C_{20}]$$

$$C_v = C_0 - \sum_{i=1}^3 \alpha_i^C \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad [C_{21}]$$

$A_v B_v C_v$ correspondent aux constantes de rotation de l'état de vibration ν étudié. Pour l'état fondamental :

$$A_{(0,0,0)} = A_0 - \frac{1}{2} (\alpha_1^A + \alpha_2^A + \alpha_3^A) \quad [C_{22}]$$

et deux expressions identiques pour $B_{(0,0,0)}$ et $C_{(0,0,0)}$.
Pour l'état étudié $(0, 1, 0)$:

$$A_{(0,1,0)} = A_0 - \frac{1}{2} (\alpha_1^A + 3\alpha_2^A + \alpha_3^A) \quad [C_{23}]$$

et deux expressions identiques pour B et C :

$$A_{(0,1,0)} - A_{(0,0,0)} = -\alpha_2^A. \quad [C_{24}]$$

D'après le tableau II nous voyons que α_2^A est de l'ordre de -1200 MHz ce qui correspond à une variation de 2 p. 100 entre le A de l'état fondamental et celui de l'état excité ν_2 . Cette variation est énorme pour l'étude des spectres de rotation, elle explique en outre la raison pour laquelle les spectres observés pour un état fondamental et un état excité sont totalement différents. Le calcul du défaut quantique $\Delta = I_c - I_A - I_B$ permet d'évaluer les approximations faites lors du calcul des ζ_{yyyy} , ζ_{xyxy} et ζ_{yyzz} quand les ABC de l'état étudié remplacent les $A_0 B_0 C_0$. En effet $I_c^0 - I_A^0 - I_B^0 = 0$ et ceci constitue notre référence ; pour l'état fondamental :

$$I_c^{(0,0,0)} - I_A^{(0,0,0)} - I_B^{(0,0,0)} \simeq 0,13 \text{ a. m. u. } \text{Å}^2;$$

pour l'état ν_2 :

$$I_c^{(0,1,0)} - I_A^{(0,1,0)} - I_B^{(0,1,0)} \simeq 0,41 \text{ a. m. u. } \text{Å}^2;$$

pour l'état $2\nu_2$ il sera donc environ de $0,7$ a. m. u. Å^2 ... Pour l'étude de l'état ν_2 il est donc préférable afin de minimiser cette erreur de remplacer les ABC par ceux qui correspondent à l'état fondamental. La solution reste cependant l'emploi des $A_0 B_0 C_0$. La détermination de ces constantes est difficile car elle nécessite la connaissance des 9 α . Shaffer et Nielsen (63), Darling et Denisson (64) ont proposé une détermination de ces constantes en fonction des constantes caractérisant la fonction potentielle et de la structure de la molécule. Deux déterminations des $A_0 B_0 C_0$ de $S^{32}O_2^{16}$ viennent d'être récemment proposées. L'une est due à Hersch-

bach et Laurie (65), la seconde à Morino, Kikuchi, Saito et Hirota (66). Malheureusement les constantes proposées diffèrent fortement les unes des autres. Nous avons choisi la seconde série car elles se déduisent simplement de résultats expérimentaux que nous avons contrôlés (chapitre suivant) L et S prennent alors les valeurs suivantes :

$$L = 0,729\ 078 \quad S = 0,021\ 376$$

Cette correction par rapport aux calculs précédents correspond à des variations de 0,6 p. 100 pour ζ_{yyyy} , 2,0 p. 100 pour ζ_{yyxx} et 12,8 p. 100 pour ζ_{yyzz} .

Une récente note (67) indique sommairement les étapes du calcul et les résultats obtenus ; nous y apporterons quelques précisions. Nous disposons pour cette étude de 55 transitions de $46 \geq J \geq 0$; 14 identifiées par Van Riet (28) (32) (69), 3 par Takagi et Saito (68). Nous avons recalculé et mesuré la plupart de ces 17 transitions et enrichi le spectre en couvrant une gamme importante qui englobe notamment la branche Q (29) (30) (31). Afin d'éviter les phénomènes de second ordre nous n'avons pas employé les J élevés et les itérations ont été faites avec 29 transitions de $J \leq 17$. Nous traitons donc un problème de 29 équations à 7 inconnues. Le critère de validité des paramètres obtenus sera que pour les J faibles (théorie du rotateur semi-rigide suffisant) $f_m - f_c < \text{erreur expérimentale}$. Celle-ci est toujours inférieure à 100 KHz pour nos mesures, se situe autour de cette valeur pour les mesures de Van Riet et est inconnue pour celles de Takagi et Saito. Le tableau V indique l'évolution des paramètres. Le point de départ est constitué par les constantes proposées par Van Riet. R moyen vaut alors 4,0 MHz. Une première itération ramène cette valeur à 1,7 MHz, elle décroît constamment au cours des itérations suivantes pour se stabiliser à 0,4 MHz à la 4^e. Au cours des premières itérations les paramètres varient beaucoup A de l'ordre du mégahertz, les ζ de plus de 10 p. 100. L'écart moyen se trouve alors divisé par 10 ; les constantes de rotation s'écartent assez fortement de celles de Van Riet, mais se rapprochent de celles de Morino... ; les ζ diffèrent de ceux proposés par Van Riet ils s'en écartent respectivement de 25 p. 100, 4 p. 100, 30 p. 100 et 33 p. 100. Toutefois si nous ne considérons que les $J \leq 6$ nous constatons que R moyen reste égal à 200 KHz donc encore supérieur à l'erreur expérimentale. Pour ces J faibles les distorsions centrifuges sont faibles (< 7 MHz si nous excluons $6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$) nous pouvons considérer que les ΔS sont corrects et dire que :

$$f_{\text{rotateur rigide}} = f_{\text{mesuré}} - \Delta S.$$

Nous ramenons donc le problème de 7 à 3 inconnues. Le calcul précédent peut être appliqué il suffit de ne considérer que les 3 premières colonnes de la matrice T [C₅] et les 9 premiers termes de la matrice F [C₁₂]. Une première itération avec 6 transitions ramène R moyen à 0,06 MHz. Nous introduisons alors

les transitions $0_{0,0} \rightarrow 1_{1,1}$; $2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$ dont nous ignorons l'erreur expérimentale puis $6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$. Une seconde itération avec ces 9 J faibles n'apporte aucune modification pour les 6 premières transitions par contre il est impossible de ramener $f_m - f_c$ de $2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$ en dessous de 0,59 MHz l'erreur expérimentale semble donc assez importante. En excluant cette transition l'erreur moyenne est alors de 0,10 MHz. Les ABC ainsi obtenus (tableau V) diffèrent légèrement de ceux obtenus avec tous les $J \leq 17$. Toutes les transitions sont alors calculées avec les ABC obtenus en itérant les transitions de $J \leq 6$ et les ζ obtenus à partir des transitions de $J \leq 17$. Pour $J \leq 6$ l'écart moyen est de 0,09 MHz, pour les $J \leq 12$ il est de 0,22 MHz. Une dernière tentative pour améliorer les ζ est faite en itérant les $6 < 7 \leq 17$. Bien que les valeurs obtenues pour les ζ diffèrent très peu des précédentes (1,2 p. 100 ; 0,1 p. 100 ; 0,9 p. 100 et 0,1 p. 100) les écarts moyens sont un peu plus élevés que précédemment.

TABLEAU V

MHz	Morino, etc. (1962)	Van Riet	$J \leq 17$
A	61 954,81	61 956,099 9	61 954,706
B	10 320,33	10 320,566 3	10 320,243
C	8 783,92	8 784,120 7	8 783,932
ζ_{xxxx}	—	— 0,053 356 577	— 0,039 953
ζ_{zzzz}	—	— 10,576 145 3	— 10,965 1
ζ_{zzzz}	—	— 0,343 033 027	— 0,448 70
ζ_{zzzz}	—	— 0,089 447 004	— 0,060 275
	$J \leq 6$	$6 < J \leq 17$	Morino, etc. (1964)
A	61 954,823	—	61 954,69
B	10 320,264	—	10 320,28
C	8 783,969	—	8 783,96
ζ_{xxxx}	—	— 0,039 400	—
ζ_{zzzz}	—	— 10,954 5	—
ζ_{zzzz}	—	— 0,452 70	—
ζ_{zzzz}	—	— 0,060 326	—

Toutes les transitions actuellement identifiées ont alors été calculées avec les paramètres choisis (tableau VI). Ils rendent bien compte des transitions correspondant aux J faibles ($R <$ erreur expérimentale), puis quand J augmente R croît régulièrement. Cette différence est due au fait que la théorie du rotateur semi-rigide est incapable de rendre compte des fréquences obtenues à partir des niveaux de rotation d'énergie élevée. L'introduction de transitions de $J \leq 17$ n'ayant pas participé à l'itération (elles sont marquées d'un astérisque dans le tableau VI) permet de voir que les

paramètres proposés introduisent des R identiques à ceux des autres transitions :

$$\begin{aligned} 13_{2,12} &\rightarrow 12_{3,6} & R &= 0,06 \text{ MHz} \\ 11_{2,10} &\rightarrow 10_{3,7} & R &= -0,58 \text{ MHz} \end{aligned}$$

TABLEAU VI

	f mesurée (MHz)	f calculée (MHz)	Distorsion (MHz)	mesurée $f - f_{cal.}$ MHz
$0_{0,0} \rightarrow 1_{1,1}$	70 735,92	70 736,09	— 2,70	— 0,17
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$	13 457,6	13 457,40	— 2,47	— 0,20
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$	54 739,40	54 738,92	— 2,01	— 0,57
$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$	28 138,3	28 138,34	— 0,13	— 0,04
$4_{0,4} \rightarrow 4_{1,3}$	60 498,73	60 498,88	— 0,51	— 0,15
$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$	136 675,34	136 675,32	— 1,83	— 0,02
$5_{1,5} \rightarrow 6_{0,6}$	71 627,84	71 627,88	— 6,50	— 0,04
$6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$	26 850,3	26 840,44	— 26,22	— 0,14
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	70 347,95	70 348,04	+ 0,06	— 0,09
$7_{1,7} \rightarrow 6_{2,4}$	47 950,79	47 950,92	— 24,98	— 0,13
$7_{2,6} \rightarrow 8_{1,7}$	22 065,73	22 065,68	+ 5,30	— 0,05
$8_{1,7} \rightarrow 8_{2,6}$	137 234,31	137 234,37	— 14,36	— 0,06
$9_{1,9} \rightarrow 8_{2,6}$	28 173,4	28 173,29	— 16,36	— 0,11
$9_{2,8} \rightarrow 10_{1,9}$	72 231,58	73 231,78	— 27,57	— 0,20
$10_{2,8} \rightarrow 9_{3,7}$	59 019,93	59 020,08	— 104,14	— 0,15
$10_{1,9} \rightarrow 10_{2,8}$	132 594,39	132 594,66	— 2,23	— 0,27
$11_{1,11} \rightarrow 10_{2,8}$	16 126,89	16 126,29	— 15,54	— 0,60
$11_{2,10} \rightarrow 10_{3,7}$ *	58 101,04	58 101,62	— 102,90	— 0,58
$12_{3,9} \rightarrow 11_{4,8}$	133 271,68	133 272,18	— 362,89	— 0,51
$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$	133 003,55	133 002,67	— 46,94	— 0,88
$12_{1,11} \rightarrow 12_{2,10}$	131 539,51	131 539,53	+ 3,42	— 0,02
$13_{2,12} \rightarrow 12_{3,9}$ *	26 411,75	26 411,69	— 69,63	— 0,06
$13_{1,13} \rightarrow 12_{2,10}$	13 084,0	13 082,50	— 32,81	— 1,50
$13_{3,11} \rightarrow 14_{2,12}$	42 005,35	42 006,55	— 43,98	— 1,20
$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$	135 531,58	135 531,70	— 6,79	— 0,12
$15_{1,15} \rightarrow 14_{2,12}$	19 681,13	19 678,48	— 79,80	— 2,65
$16_{3,13} \rightarrow 15_{4,12}$	47 017,60	47 016,49	— 178,80	— 1,11
$16_{3,13} \rightarrow 17_{2,16}$	22 733,99	22 733,68	+ 37,40	— 0,30
$17_{3,15} \rightarrow 16_{4,12}$	40 313,08	40 313,28	— 182,71	— 0,20
$17_{4,14} \rightarrow 16_{5,11}$	142 044,09	142 044,38	— 682,85	— 0,29
$17_{1,17} \rightarrow 16_{2,14}$	35 855,86	35 850,95	— 167,24	— 4,90
$18_{3,15} \rightarrow 19_{2,18}$	36 857,00	36 858,04	+ 76,14	— 1,04
$20_{3,17} \rightarrow 21_{2,20}$	41 887,49	41 889,60	+ 182,60	— 2,11
$20_{4,16} \rightarrow 21_{3,19}$	29 052,63	29 053,38	+ 22,28	— 0,75
$22_{4,18} \rightarrow 21_{5,17}$	34 971,60	34 968,52	— 248,58	— 3,08
$23_{4,20} \rightarrow 22_{5,17}$	22 904,86	22 903,02	— 240,38	— 1,84
$22_{3,19} \rightarrow 23_{2,22}$	36 791,07	36 794,50	+ 380,10	— 3,43
$22_{4,18} \rightarrow 23_{3,21}$	58 524,32	58 525,36	— 19,34	— 1,04
$24_{3,21} \rightarrow 25_{2,24}$	21 264,29	21 271,06	+ 684,06	— 6,77
$24_{5,19} \rightarrow 25_{1,22}$	16 048,54	16 051,53	+ 64,73	— 2,99
$25_{5,21} \rightarrow 26_{4,22}$	61 526,04	61 532,32	— 386,78	— 6,28
$26_{5,21} \rightarrow 25_{6,20}$	65 426,89	65 421,43	— 627,97	— 5,46
$27_{5,23} \rightarrow 26_{6,20}$	47 269,31	47 264,49	— 534,01	— 4,82
$28_{5,23} \rightarrow 27_{6,22}$	22 220,36	22 213,74	— 298,76	— 6,64
$28_{6,22} \rightarrow 27_{7,21}$	134 482,98	134 472,65	— 1 539,45	— 10,33
$29_{6,24} \rightarrow 30_{5,25}$	22 928,52	22 935,7	— 116,1	— 7,2
$30_{6,24} \rightarrow 31_{5,27}$	34 530,22	34 536,8	— 62,3	— 6,6
$31_{6,26} \rightarrow 32_{5,27}$	70 770,64	70 778,0	— 651,0	— 7,4
$33_{6,28} \rightarrow 32_{7,25}$	32 214,62	32 204,6	— 622,5	— 10,0
$35_{7,29} \rightarrow 33_{6,30}$	35 448,00	35 455,7	— 270,9	— 7,7
$38_{7,31} \rightarrow 38_{8,30}$	37 525,20	37 508,2	— 909,1	— 17,0
$39_{7,33} \rightarrow 41_{6,30}$	17 341,9	17 326,4	— 650,6	— 15,5
$40_{8,32} \rightarrow 41_{7,35}$	24 796,9	24 809,7	+ 10,9	— 12,8
$44_{8,36} \rightarrow 43_{9,35}$	23 206,35	23 183,0	— 968,4	— 23,3
$45_{9,37} \rightarrow 46_{8,38}$	19 229,6	19 242,2	+ 102,1	— 12,6

Nous constatons également que le raccordement entre les transitions ayant servi à l'itération et celles de $J > 17$ ne se remarque absolument pas.

Au cours des itérations de faibles variations des constantes de rotation et de distorsion correspondent à des R moyens bien différents. Nous pouvons espérer pour A une détermination à 100 KHz près et pour B et C une erreur qui ne dépasse pas 20 KHz. Ceci correspond à une précision voisine de 10^{-6} . Quant aux ζ l'erreur ne doit guère dépasser 1 p. 100.

Nous pouvons d'ailleurs comparer une partie de nos résultats (constantes de rotation) avec une détermination toute récente proposée par Morino, Kikuchi, Saito et Hirota (66) et qui nous était inconnue au début de cette étude. Travaillant en stark ces derniers auteurs identifient et mesurent 11 transitions de $J < 17$. Vou-
lant éviter le calcul des ζ ils déterminent une valeur approchée des ΔS en utilisant les constantes de distorsion calculées par Kivelson pour l'état fondamental. Pour les J faibles ΔS est faible donc l'erreur peu importante et $f_m - \Delta S = f$ rotateur rigide. A l'aide de 3 transitions de J faible les constantes de rotation sont ainsi déterminées. La comparaison des calculs approchés de Morino (66) (tableau II) et de nos propres résultats, indique que le procédé n'est valable que si la distorsion est très faible ; rapidement l'écart dépasse 10 MHz.

	ΔS calculés par Morino... (MHz)	Nos calculs (MHz)
$0_{0,0} \rightarrow 1_{1,1}$	- 2,41	- 2,70
$2_{0,2} \rightarrow 1_{1,1}$	- 2,18	- 2,47
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$	- 1,77	- 2,01
.....		
$6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$	- 22,18	- 26,22
.....		
$13_{2,12} \rightarrow 12_{3,9}$	- 53,70	- 69,63

Les ABC proposés sont portés au tableau V et nous voyons que l'accord est excellent : $\Delta A = 133$ KHz, $\Delta B = -16$ KHz, $\Delta C = 9$ KHz (Morino... donnent les domaines d'erreur de 1 MHz pour A, et 0,5 MHz pour B et C). Ceci est certainement dû au fait que les ABC ont été déterminés avec des J très faibles. Ce recoupement des constantes de rotation tend à justifier la validité de nos constantes de distorsion conjointement calculées.

Il faut maintenant tenir compte du fait que les ABC contiennent une faible contribution des distorsions centrifuges. Les constantes caractérisant le rotateur rigide sont en réalité $A' B' C'$. Les relations entre ces deux séries de paramètres sont données dans le cas général par Kivelson et E. B. Wilson (12). Pour notre cas particulier ces relations deviennent :

$$A' = A + \frac{1}{2} \zeta_{zzzz} \quad [C_{25}]$$

$$B' = B + \frac{1}{2} \zeta_{zzzz} \quad [C_{26}]$$

$$C' = C - \frac{3}{4} \zeta_{zzzz} \quad [C_{27}]$$

ζ_{zzzz} vaut - 60 KHz donc :

$$\begin{aligned} A' &= 61\,954,793 \text{ MHz} \\ B' &= 10\,320,234 \text{ MHz} \\ C' &= 8\,784,014 \text{ MHz.} \end{aligned}$$

C'est ce dernier groupe de constantes qui permet le calcul des moments d'inertie $[B_1]$ et du défaut quantique :

$$\begin{aligned} \Delta &= 0,407 \text{ 1 a. m. u. } \text{\AA}^2 \\ \left(\frac{h}{8\pi^2} \text{ vaut } 505\,531 \text{ Mc a. m. u. } \text{\AA}^2 \right). \end{aligned}$$

Il serait maintenant intéressant de comparer le comportement d'un état excité avec celui de l'état fondamental. Toutefois les renseignements recueillis sur ce dernier état sont obligatoirement plus nombreux et plus précis (raies intenses). Il est préférable de comparer l'état excité avec un isotope $S^{34}O_2^{16}$ car les renseignements sont identiques en quantité et qualité (8 p. 100 de $S^{32}O_2^{16} \nu_2$ et 4 p. 100 de $S_{34}O_2^{16}$). Les deux études ont été successivement faites.

III. — $S^{32}O_2^{16}$ dans l'état fondamental

Après la première modification des constantes de rotation nous avons vu que pour toutes les transitions de $J \leq 12$ R moyen valait 0,40 MHz ; il garde cette valeur pour les $J \leq 6$; quelques transitions de J très faible ont un R nettement supérieur à l'erreur expérimentale

$$\begin{aligned} 4_{1,3} \rightarrow 3_{2,2} & \quad R = -0,72 \text{ MHz} \\ 6_{2,4} \rightarrow 5_{3,3} & \quad R = -2,09 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Nous avons donc repris la détermination des constantes de rotation et de distorsion. Nous disposons de 97 transitions : 13 qui ont servi pour les premiers

TABLEAU VIII

En MHz	Moindres carrés Kivelson (16)	Infra-rouge Kivelson (16)	Bauer-Bellet (30)	Pillai, Curl (71)	Itération $J \leq 17$ purement hertzien
A	60 778,79	—	60 778,652	60 778,44	60 778,520
B	10 318,10	—	10 317,962	10 317,932	10 317,958
C	8 799,96	—	8 799,822	8 799,808	8 799,795
ζ_{xxxx}	- 0,035 615	- 0,039 696	—	—	- 0,040 158
ζ_{zzzz}	- 10,155 7	- 9,809 8	—	—	- 9,903 33
ζ_{zzzz}	0,464 36	0,411 70	—	—	0,421 18
ζ_{zzzz}	- 0,048 496	- 0,053 203	—	—	- 0,055 068

Tableau IX

	f mesurée (MHz)	f calculée (MHz)	Distorsion (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)
0 _{0,0} → 1 _{1,1}	69 575,90	69 575,88	— 2,43	0,02
1 _{1,1} → 2 _{2,0}	192 651,02	192 651,43	— 36,38	— 0,41
2 _{0,2} → 1 _{1,1}	12 256,64	12 256,60	— 2,20	0,04
2 _{0,2} → 2 _{1,1}	53 529,16	53 528,86	— 1,78	0,30
2 _{1,1} → 2 _{2,0}	151 378,67	151 379,18	— 36,80	— 0,51
2 _{0,2} → 3 _{1,3}	104 029,43	104 029,31	— 1,99	0,12
4 _{1,3} → 3 _{2,2}	69 653,49	69 653,58	— 33,76	— 0,09
3 _{1,3} → 4 _{0,4}	29 321,30	29 321,30	— 0,39	0,00
4 _{0,4} → 4 _{1,3}	59 224,84	59 224,88	— 0,37	— 0,04
4 _{1,3} → 4 _{2,2}	146 605,56	146 605,43	— 31,70	0,13
4 _{0,4} → 5 _{1,5}	135 695,78	135 695,81	— 1,66	— 0,03
5 _{1,5} → 4 _{2,2}	70 134,44	70 134,50	— 30,41	— 0,06
5 _{1,5} → 6 _{0,6}	72 758,20	72 758,21	— 6,74	— 0,01
6 _{1,5} → 5 _{2,4}	23 414,24	23 414,22	— 22,35	0,02
6 _{0,6} → 5 _{2,4}	139 354,78	139 355,04	— 150,10	— 0,26
6 _{0,6} → 6 _{1,5}	68 972,16	68 972,21	— 0,07	— 0,05
6 _{1,5} → 6 _{2,4}	140 305,97	140 306,04	— 22,94	— 0,07
7 _{1,7} → 6 _{2,4}	44 052,82	44 053,08	— 21,39	— 0,26
7 _{2,6} → 8 _{1,7}	25 392,81	25 392,86	— 1,62	— 0,05
7 _{1,7} → 8 _{0,8}	116 980,60	116 980,45	— 17,70	0,15
8 _{0,8} → 8 _{1,7}	83 687,88	83 688,13	— 3,82	— 0,25
8 _{1,7} → 8 _{2,6}	134 004,80	134 004,65	— 11,18	0,15
9 _{1,9} → 8 _{2,6}	24 083,47	24 083,74	— 13,06	— 0,27
10 _{1,9} → 10 _{2,8}	129 514,86	129 514,71	— 0,36	0,15
11 _{2,10} → 10 _{2,8}	52 051,71	52 051,95	— 86,96	— 0,24
11 _{2,10} → 12 _{1,11}	129 105,72	129 105,87	— 76,97	— 0,15
12 _{0,12} → 12 _{1,11}	131 014,76	131 014,83	— 47,18	— 0,07
12 _{1,11} → 12 _{2,10}	128 605,18	128 605,00	— 5,24	0,18
13 _{2,12} → 12 _{2,10}	20 335,41	20 335,68	— 54,30	— 0,27
13 _{2,12} → 12 _{4,8}	107 843,75	107 843,27	— 292,13	0,48
13 _{2,12} → 14 _{2,12}	47 913,34	47 913,73	— 59,28	— 0,39
14 _{1,13} → 14 _{2,12}	132 744,83	132 744,79	— 5,80	0,04
15 _{1,15} → 14 _{2,12}	14 587,50	14 587,79	— 76,46	— 0,29
15 _{2,13} → 14 _{4,10}	69 464,07	69 464,09	— 221,64	— 0,02
15 _{2,13} → 16 _{2,14}	104 033,53	104 033,67	— 175,87	— 0,14
16 _{2,14} → 15 _{4,12}	38 518,21	38 518,03	— 134,99	0,18
16 _{2,14} → 17 _{2,18}	143 056,99	143 057,09	— 44,73	— 0,10
16 _{2,14} → 17 _{2,18}	28 857,99	28 857,58	— 24,11	0,41
17 _{1,17} → 16 _{2,14}	30 205,52	30 204,75	— 162,75	0,77
17 _{2,18} → 16 _{4,12}	31 922,21	31 922,54	— 140,80	— 0,33
17 _{4,14} → 16 _{6,11}	131 274,88	131 273,49	— 589,83	1,39
18 _{2,15} → 19 _{2,18}	43 016,28	43 015,73	— 63,03	0,55
19 _{4,16} → 20 _{2,17}	61 635,96	61 635,92	— 221,88	0,04
20 _{4,16} → 19 _{5,15}	67 848,61	67 847,95	— 361,86	0,66
20 _{4,16} → 21 _{3,19}	37 351,80	37 350,85	— 16,15	0,95
20 _{2,17} → 21 _{2,20}	48 120,44	48 120,26	— 169,66	0,18
21 _{4,18} → 20 _{5,15}	51 736,59	51 736,48	— 317,22	0,11
22 _{2,17} → 21 _{6,16}	134 943,20	134 939,43	— 947,87	3,77
22 _{4,18} → 21 _{5,17}	24 039,59	24 039,62	— 157,18	— 0,03
22 _{3,19} → 23 _{2,22}	43 178,14	43 178,88	— 365,98	— 0,74
22 _{4,18} → 23 _{3,21}	66 724,87	66 723,89	— 55,1	0,98
23 _{5,19} → 24 _{4,20}	22 482,56	22 482,69	— 114,81	— 0,13
24 _{5,19} → 25 _{4,22}	26 777,2	26 775,16	— 19,94	2,04
24 _{5,21} → 25 _{2,24}	27 933,0	27 935,52	— 666,52	— 2,52
25 _{2,21} → 26 _{4,22}	72 667,97	72 665,26	— 479,04	2,71
26 _{0,21} → 26 _{5,20}	52 188,48	52 187,20	— 462,70	1,28
26 _{0,21} → 27 _{4,24}	64 277,10	64 274,65	— 183,75	2,45
27 _{2,22} → 26 _{7,19}	139 474,25	139 465,99	— 1 423,01	8,26
27 _{2,22} → 26 _{6,20}	34 097,72	34 097,59	— 372,11	0,13
29 _{2,28} → 28 _{3,25}	31 089,92	31 080,35	— 1 590,05	9,57
29 _{6,24} → 30 _{5,25}	36 338,05	36 333,4	— 281,7	4,6
31 _{6,24} → 30 _{7,23}	58 042,41	58 040,1	— 756,1	2,3
30 _{6,24} → 31 _{5,27}	47 660,99	47 656,1	— 216,8	4,9

Tableau IX (suite)

	f mesurée (MHz)	f calculée (MHz)	Distorsion (MHz)	$f_m - f_c$ (MHz)
30 _{5,25} → 31 _{4,28}	130 859,47	130 858,0	— 352,3	1,5
31 _{2,30} → 30 _{3,27}	72 437,26	72 421,9	— 2 190,5	15,4
31 _{6,26} → 30 _{7,23}	58 042,41	58 040,1	— 756,1	2,3
32 _{7,25} → 31 _{8,24}	143 357,61	143 342,4	— 2 006,1	15,2
32 _{6,26} → 31 _{7,25}	36 065,23	36 066,2	— 517,6	— 1,0
33 _{6,28} → 32 _{7,25}	16 681,03	16 682,1	— 356,9	— 1,1
33 _{6,28} → 34 _{5,29}	135 962,93	135 946,5	— 1 522,1	16,4
34 _{7,27} → 35 _{6,30}	25 049,45	25 042,7	— 85,2	6,7
34 _{4,30} → 35 _{3,33}	73 430,39	73 453,0	— 2 542,7	— 22,6
35 _{7,29} → 36 _{6,30}	51 185,22	51 173,3	— 541,3	11,9
36 _{7,29} → 35 _{8,28}	61 483,88	61 485,2	— 1 067,4	4,7
36 _{4,32} → 37 _{3,35}	38 909,70	38 942,6	— 3 644,2	— 32,9
36 _{7,29} → 37 _{6,32}	67 011,29	67 000,8	— 563,1	10,5
38 _{7,31} → 37 _{8,30}	19 637,10	19 642,3	— 497,6	— 5,2
39 _{8,32} → 40 _{7,33}	23 034,78	23 020,9	— 159,1	13,9
40 _{8,32} → 41 _{7,35}	42 680,09	42 665,9	— 390,8	14,2
41 _{8,34} → 40 _{9,31}	65 714,09	65 704,6	— 1 500,9	9,5
41 _{8,34} → 42 _{7,35}	66 761,71	66 734,1	— 927,1	27,0
42 _{8,34} → 41 _{9,33}	44 875,86	44 875,1	— 1 139,3	0,7
43 _{9,35} → 42 _{10,32}	130 679,93	130 643,0	— 3 205,2	36,9
43 _{8,36} → 42 _{9,33}	24 319,05	24 322,9	— 790,7	— 3,3
44 _{9,35} → 45 _{8,38}	17 539,94	17 520,0	— 6,8	19,9
45 _{9,37} → 46 _{8,38}	39 446,99	39 416,2	— 491,5	30,8
46 _{9,37} → 45 _{10,36}	69 480,42	69 468,4	— 2 007,5	12,0
47 _{9,39} → 46 _{10,36}	48 958,18	48 955,8	— 1 576,8	2,4
48 _{10,38} → 47 _{11,37}	134 203,91	134 146,6	— 4 105,4	57,3
48 _{9,39} → 47 _{10,38}	28 179,20	28 187,6	— 1 107,7	— 8,4
49 _{10,40} → 50 _{9,41}	13 599,5	13 567,7	— 113,5	31,8
50 _{10,40} → 51 _{9,43}	34 393,55	34 351,7	— 382,1	41,8
51 _{4,48} → 50 _{6,45}	32 829,93	32 675,9	— 13 769,9	154,0
53 _{10,44} → 52 _{11,41}	32 195,45	32 208,2	— 1 535,8	— 12,7
55 _{11,45} → 56 _{10,46}	30 218,84	30 152,0	— 310,0	66,8
58 _{11,46} → 57 _{12,46}	36 003,54	36 021,0	— 2 043,0	— 17,5
59 _{11,46} → 58 _{12,46}	15 470,5	15 511,8	— 1 349,2	— 41,3

calculs de Kivelson (16), 16 de fréquences élevées mesurées par Wertheimer (26), 12 obtenues par M. de Hemptinne, Greindl, Van Riet (27) (32), 2 de J faible mesurées par Burrus (70). La plupart de ces transitions ont été remesurées et nous y avons ajouté l'identification de plus de 50 nouvelles transitions. Comme pour S³²O₂¹⁶ les itérations n'ont porté que sur les transitions de J ≤ 17 qui sont au nombre de 38 (les 2 transitions mesurées par Burrus ont été écartées car l'erreur expérimentale est importante). Nous traitons donc un problème de 38 équations à 7 inconnues. Les constantes obtenues sont portées à la dernière colonne du tableau VIII, les fréquences calculées dans le tableau IX. Pour les 15 transitions de J ≤ 6 R moyen passe de 0,40 MHz à 0,06 MHz ; pour les 26 transitions de J ≤ 12 il passe de 0,40 MHz à 0,10 MHz ; pour les 38 transitions de J ≤ 17 il passe de 0,59 MHz à 0,17 MHz. Quand J croît R moyen croît, pouvant atteindre 10 MHz quand J dépasse 40. Pour les J faibles nous avons systématiquement R < erreur expérimentale (il faut tenir compte du fait que les erreurs expérimentales sur les transitions 1_{1,1} → 2_{2,0} et 2_{1,1} → 2_{2,0} valent respectivement

0,40 et 0,30 MHz ; que l'erreur sur la transition $2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$ n'est d'après Crable et Smith (22) que de 0,16 MHz mais nous nous sommes rendu compte en reprenant le spectre mesuré par ces derniers auteurs que les erreurs expérimentales étaient en général plus importantes que celles qui étaient données).

Le tableau VIII indique l'évolution des constantes de rotation en partant de celles de Kivelson. Récemment Pillai et Curl (71) lors d'une étude sur ClO_2 qui comprenait le calcul du rotateur semi-rigide ont testé leurs calculs sur ceux de Kivelson (16) ; utilisant les ζ calculés (2^e colonne), les 13 transitions déjà utilisées par Kivelson, ils déduisent de nouvelles valeurs pour les ABC (4^e colonne). Nous voyons que la correction apportée est voisine de celle que nous avons déjà faite (30) (3^e colonne). Le calcul définitif donne par rapport à Kivelson les écarts suivants :

$$\begin{aligned}\Delta A &= -0,270 \text{ MHz} \\ \Delta B &= -0,142 \text{ MHz} \\ \Delta C &= -0,165 \text{ MHz}\end{aligned}$$

La précision obtenue doit être proche de 10^{-6} . Comme pour $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}\nu_2$ il faut tenir compte de la faible participation des distorsions dans les ABC.

$[C_{25}] [C_{26}] [C_{27}]$ donnent :

$$\begin{aligned}A' &= 60\,778,493 \text{ MHz} \\ B' &= 10\,317,931 \text{ MHz} \\ C' &= 8\,799,836 \text{ MHz} \\ \Delta &= 0,134\,8 \text{ a. m. u. } \text{Å}^2.\end{aligned}$$

Nous constatons également que les ζ obtenus à l'aide de nos résultats purement hertziens sont très proches de ceux calculés par Kivelson. Ils en diffèrent respectivement de 1,0 p. 100, 1,0 p. 100, 2,4 p. 100 et 3,4 p. 100. La précision des itérations semble au moins égale à 1 p. 100. Nous reviendrons plus tard sur les conclusions à en tirer.

L'accord entre l'expérience et la théorie est meilleur pour l'état fondamental que pour l'état excité ; comme nous l'avons déjà fait remarquer il est préférable de faire cette comparaison entre $\text{S}^{34}\text{O}_2^{16}$ et $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}\nu_2$.

IV. — $\text{S}^{34}\text{O}_2^{16}$ dans l'état fondamental

Le même calcul a été mené avec cette molécule. Nous avons rassemblé 45 transitions : 6 proviennent des premières études de Smith (25) et de Bird et Townes (24) ; 14 proviennent des récents travaux de Van Riet (27) (69) ; aucune de ces transitions ne dépasse 31 GHz nous avons élargi le spectre en incorporant notamment la branche Q (29) (30) (31) ; L'itération a été menée avec 28 transitions de $J \leq 19$. Le problème à résoudre comprend donc 28 équations à 7 inconnues. Nous avons déjà fait quelques remarques concernant les paramètres de départ proposés par Smith (25) et constaté qu'ils étaient très valables. Le nouveau

TABLEAU X

MHz	Smith ζ calculés ABC par itération	Itérations $J \leq 19$
A	58 991,212	58 991,174
B	10 318,404	10 318,399
C	8 761,412	8 761,394
ζ_{xxxx}	- 0,039 698	- 0,040 074
ζ_{zzzz}	- 9,241 3	- 9,318 85
ζ_{zzxz}	0,399 60	0,409 44
ζ_{zxzx}	- 0,052 739	- 0,055 850

TABLEAU XI

	f mesurée (MHz)	f calculée (MHz)	Distorsion (MHz)	$t_m - t_c$
$2_{0,2} \rightarrow 1_{1,1}$	10 547,91	10 547,90	- 2,06	0,01
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$	51 822,09	51 821,89	- 1,66	0,20
$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$	31 011,18	31 011,13	- 0,47	0,05
$4_{0,4} \rightarrow 4_{1,3}$	57 687,50	57 687,55	- 0,35	- 0,05
$4_{1,3} \rightarrow 4_{2,2}$	141 158,76	141 158,92	- 29,74	- 0,16
$4_{0,4} \rightarrow 5_{1,5}$	133 471,47	133 471,28	- 1,61	0,19
$6_{1,5} \rightarrow 5_{2,4}$	17 970,42	17 970,28	- 20,50	0,14
$6_{1,5} \rightarrow 6_{2,4}$	134 826,12	134 826,18	- 21,36	- 0,06
$6_{0,6} \rightarrow 6_{1,5}$	67 768,79	67 768,83	- 0,11	- 0,04
$7_{2,6} \rightarrow 8_{1,7}$	30 975,45	30 975,44	0,21	0,01
$9_{1,9} \rightarrow 8_{2,6}$	20 699,26	20 699,49	- 12,63	- 0,23
$10_{2,8} \rightarrow 9_{3,7}$	43 619,91	43 619,92	- 79,25	- 0,01
$11_{1,11} \rightarrow 10_{2,8}$	9 650,63	9 650,93	- 13,80	- 0,30
$11_{2,10} \rightarrow 10_{3,7}$	44 226,24	44 226,29	- 80,52	- 0,05
$11_{2,10} \rightarrow 12_{1,11}$	134 873,84	134 873,87	- 76,48	- 0,03
$12_{0,12} \rightarrow 12_{1,11}$	132 114,04	132 113,94	- 49,37	0,10
$13_{2,12} \rightarrow 12_{3,9}$	13 207,9	13 208,17	- 59,44	- 0,27
$13_{3,11} \rightarrow 14_{2,12}$	58 552,60	58 553,00	- 66,11	- 0,40
$14_{1,13} \rightarrow 14_{2,12}$	129 803,36	129 803,27	- 11,73	0,09
$14_{9,11} \rightarrow 15_{2,14}$	13 184,80	13 184,65	- 28,92	0,15
$15_{1,15} \rightarrow 14_{2,12}$	15 994,1	15 993,63	- 83,72	0,47
$16_{3,13} \rightarrow 15_{4,12}$	25 171,04	25 170,82	- 112,29	0,22
$16_{1,15} \rightarrow 16_{2,14}$	141 653,16	141 653,18	- 55,53	- 0,02
$16_{3,13} \rightarrow 17_{2,16}$	33 212,81	33 212,78	- 32,13	0,03
$17_{3,15} \rightarrow 16_{4,12}$	20 548,19	20 548,14	- 126,18	0,05
$17_{4,14} \rightarrow 18_{3,15}$	23 732,99	23 733,11	- 39,58	- 0,12
$18_{3,15} \rightarrow 19_{2,18}$	45 079,68	45 079,90	- 82,20	- 0,22
$18_{4,14} \rightarrow 19_{3,17}$	14 754,70	14 754,40	- 49,00	0,30
$20_{3,17} \rightarrow 21_{2,20}$	47 293,11	47 294,01	- 203,21	- 0,90
$20_{4,16} \rightarrow 21_{3,19}$	47 002,34	47 002,08	- 12,72	0,26
$21_{4,18} \rightarrow 20_{5,15}$	36 294,54	36 294,06	- 280,34	0,48
$21_{4,18} \rightarrow 22_{3,19}$	135 566,28	135 565,98	- 529,12	0,30
$23_{5,19} \rightarrow 24_{4,20}$	40 652,42	40 651,88	- 171,02	0,54
$24_{5,19} \rightarrow 25_{4,22}$	41 540,90	41 540,56	- 37,14	0,34
$26_{5,21} \rightarrow 25_{6,20}$	32 272,34	32 271,03	- 381,77	1,31
$27_{5,23} \rightarrow 26_{6,20}$	14 850,40	14 849,78	- 306,12	0,62
$28_{6,22} \rightarrow 29_{5,25}$	26 038,35	26 037,54	- 31,94	0,81
$31_{6,26} \rightarrow 30_{7,23}$	35 126,56	35 123,9	- 638,0	2,7
$33_{7,27} \rightarrow 34_{6,28}$	30 977,38	30 973,7	- 100,2	3,7
$36_{7,29} \rightarrow 35_{8,28}$	34 811,01	34 805,0	- 876,0	6,0
$37_{7,31} \rightarrow 36_{8,28}$	14 547,10	14 544,8	- 639,2	2,3
$38_{8,30} \rightarrow 39_{7,33}$	27 398,00	27 392,4	- 72,2	5,6
$42_{8,34} \rightarrow 41_{9,33}$	14 583,95	14 581,5	- 865,8	1,5
$43_{9,35} \rightarrow 44_{8,36}$	27 657,15	27 646,3	- 96,1	10,8
$48_{10,38} \rightarrow 49_{9,41}$	26 505,40	26 488,6	- 275,4	16,8

calcul permet cependant d'améliorer de façon sensible l'accord entre l'expérience et le calcul. Pour les 9 transitions de $J \leq 6$ R moyen passe de 0,11 à 0,08 MHz, pour les 16 transitions de $J \leq 12$ il passe de 0,20 à 0,10 MHz, enfin pour les 28 transitions de $J \leq 19$ il passe de 0,46 MHz à 0,14 MHz. Le tableau X permet de comparer les 2 séries de paramètres ; le tableau XI donne le calcul des transitions calculées avec ces nouveaux paramètres.

Les ABC diffèrent très peu de ceux de Smith ; la précision espérée est identique aux 2 cas précédents.

En nous référant à [C₂₅] [C₂₆] [C₂₇] nous obtenons :

$$\begin{aligned} A' &= 58\,991,146 \text{ MHz} \\ B' &= 10\,318,371 \text{ MHz} \\ C' &= 8\,761,436 \text{ MHz} \\ \Delta &= 0,136\,7 \text{ a. m. u. } \text{Å}^2. \end{aligned}$$

Les ζ sont proches de ceux qui ont été calculés ; ils en diffèrent respectivement de 1,0 p. 100, 0,9 p. 100, 2,5 p. 100 et 5,8 p. 100. Une précision de 1 p. 100 peut également être espérée de notre détermination.

L'analyse des résultats obtenus en II, III et IV permet de tirer plusieurs conclusions.

V. — Conclusions

Nous sommes arrivés à rendre compte du spectre des trois molécules étudiées à l'aide de renseignements purement hertiens. Il est intéressant de comparer entre eux d'une part les constantes obtenues pour ces trois molécules, d'autre part les constantes obtenues pour une même molécule à partir des résultats hertiens et des résultats infra-rouge.

1° Les tableaux V, VIII et X permettent de constater que la substitution isotopique ou le changement d'état excité perturbe considérablement la valeur des constantes de rotation. La comparaison de $S^{32}O_2^{16}$ et $S^{32}O_2^{16}v_2$ permet de calculer la valeur des α_2 définis en [C₁] [C₂₀] [C₂₁] :

$$\begin{aligned} \alpha_2^A &= -1176,3 \pm 0,2 \text{ MHz} \\ \alpha_2^B &= -2,30 \pm 0,04 \text{ MHz} \\ \alpha_2^C &= 15,82 \pm 0,04 \text{ MHz}, \end{aligned}$$

La variation la plus importante est celle de A. La figure 4 représente l'état excité (0, 1, 0). Les vibrations des 3 atomes, schématisées par les vecteurs, indiquent clairement que les perturbations sont les plus importantes suivant l'axe de moindre inertie A.

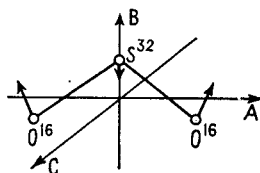


FIG. 4.

2° Nous avons vu dans le chapitre A que la détermination directe des constantes de distorsion centrifuge des toupies asymétriques s'était jusqu'ici soldée par des demi-échecs (16) (17). Les chapitres B et C ont montré qu'en prenant certaines précautions le calcul direct était cependant possible. Il reste à discuter de la précision atteinte et à la comparer à celle obtenue par une détermination basée sur les résultats infra-rouge. Lors des itérations successives une variation de l'ordre de 1 p. 100 des ζ était facilement détectée ; il semble donc qu'une précision au moins égale puisse être escomptée. Une seconde constatation semble confirmer cette espérance : si nous comparons pour $S^{32}O_2^{16}$ et $S^{34}O_2^{16}$ la différence entre les ζ obtenus par nous-même et ceux calculés (16) (25) nous voyons que les différences sont exactement du même ordre et du même sens + 1,0 p. 100 et 1,0 p. 100 pour ζ_{xxxx} , + 0,9 p. 100 et + 1,0 p. 100 pour ζ_{zzzz} , + 2,5 p. 100 et + 2,4 p. 100 pour ζ_{zzxx} , + 5,8 p. 100 et + 3,4 p. 100 pour ζ_{xxzz} . Alors que les ζ calculés de $S^{34}O_2^{16}$ sont déduits de ceux de $S^{32}O_2^{16}$, les déterminations expérimentales de ces deux séries de paramètres sont totalement indépendantes, reposant sur des séries de mesures tout à fait différentes. Ce décalage représente donc bien un phénomène physique et non une erreur de calcul. Il est en moyenne de 2 p. 100 donc supérieur à l'erreur expérimentale. Nous allons maintenant essayer d'expliquer la différence entre les ζ expérimentaux que nous venons de déterminer et ceux calculés ; nous nous baserons pour cela sur l'état fondamental de $S^{32}O_2^{16}$. L'énergie de vibration d'une molécule n'ayant pas de vibrations dégénérées se met sous la forme :

$$E_v = \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k \geq j} X_{jk} \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_k + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad [C_{28}]$$

les ω_i sont les fréquences des vibrations normales (fréquences d'ordre 0),

les X_{jk} sont les constantes anharmoniques,

ν_i sont les nombres quantiques de vibration correspondant aux vibrations normales.

La méthode de calcul des ζ utilisée par Kivelson (16) est celle qui a été proposée par Kivelson et E. B. Wilson (9) (10) ; elle consiste à ne considérer que le premier terme de la fonction potentielle (forme quadratique) donc le premier terme de [C₂₈] ; elle aboutit à une valeur approchée des constantes de distorsion que nous noterons ζ_0 . Un tel calcul nécessite la connaissance des ω_i , au moment des calculs relatifs à SO_2 Kivelson ne connaît que les ω expérimentaux mesurés par Polo et M. K. Wilson (72). La relation [C₂₈] permet de relier ces deux valeurs :

$$\omega_i + 2X_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} X_{ij} = \omega_i \text{ exp.} \quad [C_{29}]$$

Pour SO_2 , i prend les valeurs 1, 2 et 3.

Les ζ calculés par Kivelson diffèrent donc légèrement des ζ_0 . Nous pouvons calculer l'erreur introduite, elle sera du même ordre de grandeur que celle qui est faite quand $\omega_i^{\text{exp.}}$ est assimilée à ω_i . Les ω_i et X_{jk} ont été déterminés pour SO_2 par Shelton, A. H. Nielsen et Fletcher (73) :

$$\begin{array}{ll} \omega_1 = 1\,167,60 \text{ cm}^{-1} & X_{33} = - 5,17 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_2 = 526,27 \text{ cm}^{-1} & X_{13} = - 13,71 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_3 = 1\,380,91 \text{ cm}^{-1} & X_{12} = - 2,05 \text{ cm}^{-1} \\ X_{11} = - 3,99 \text{ cm}^{-1} & X_{23} = - 3,90 \text{ cm}^{-1} \\ X_{22} = - 3,00 \text{ cm}^{-1} & \end{array}$$

Les 3 équations $[C_{29}]$ relatives à SO_2 ont été écrites ; les deux termes correspondant aux constantes anharmoniques ont été groupés. Pour l'état $\nu_1(1, 0, 0)$ en cm^{-1} :

$$1\,167,60 - 15,86 = 1\,151,74$$

état $\nu_2(0, 1, 0)$:

$$526,27 - 8,97 = 517,30$$

état $\nu_3(0, 0, 1)$:

$$1\,380,91 - 19,14 = 1\,361,77.$$

Les ω exp sont effectivement ceux employés par Kivelson $1\,151 \text{ cm}^{-1}$, 519 cm^{-1} et $1\,361 \text{ cm}^{-1}$. Les erreurs relatives se chiffrent respectivement à 1,4 p. 100, 1,7 p. 100 et 1,4 p. 100. Les ζ calculés par Kivelson (2^e colonne, tableau VIII) diffèrent donc de 1 à 2 p. 100 des ζ_0 que nous prenons comme référence.

Il reste maintenant à analyser la signification exacte des ζ expérimentaux. Nous avons vu que le calcul de perturbation d'ordre 1 développé par E. B. Wilson conduit pour une molécule telle que SO_2 à utiliser 9 paramètres pour représenter le phénomène de distorsion centrifuge. Une approximation permet de ramener ce nombre à 4. Bien qu'ayant été minimisée cette approximation perturbe nos calculs. Les ζ expérimentaux sont donc entachés d'une série d'approximations qu'il nous est difficile de chiffrer ; toutefois celle due au fait que seul l'ordre 1 est considéré est certainement meilleure que celle qui conduit aux ζ_0 (9 paramètres au lieu de 4).

Il est donc tout à fait normal que les ζ rendant compte du spectre hertzien diffèrent de quelques pour-cent des ζ calculés par Kivelson. Les termes anharmoniques représentant quelques pour-cent il serait théoriquement possible de déduire tout au moins l'ordre de grandeur des termes anharmoniques de la fonction potentielle à partir de résultats purement hertiens.

La comparaison des tableaux V et VIII montre que les ζ d'un état excité diffèrent assez fortement de ceux de l'état fondamental ; nous en avons déjà tiré les conclusions au paragraphe II de ce chapitre en comparant nos résultats à ceux de Morino...

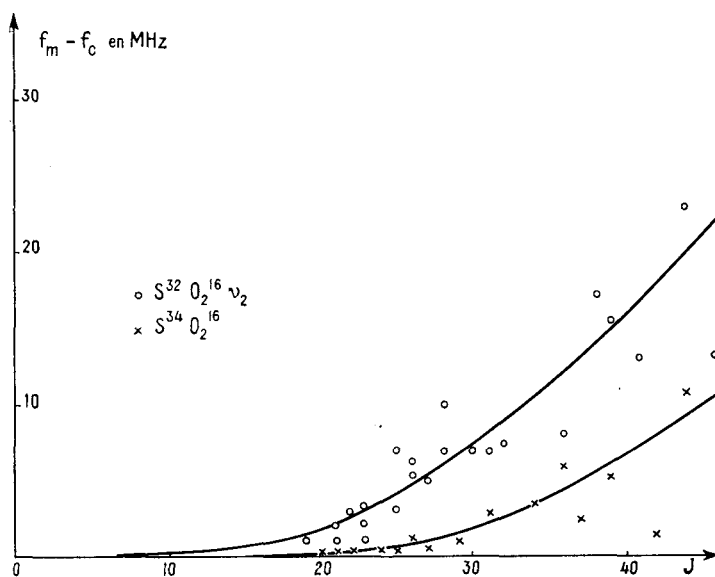
3^o Nous avons déjà constaté que la théorie du rotateur

semi-rigide telle qu'elle a été développée par Kivelson et E. B. Wilson ne rend qu'imparfaitement compte des niveaux de rotation dont l'énergie est importante. Ceci nous a incité à ne considérer que des transitions de $J \leq 20$ pour calculer les constantes de rotation et de distorsion. Les résultats précédents indiquent que les $f_m - f_c$ augmentent régulièrement en moyenne avec J . Ils peuvent atteindre 100 MHz pour des transitions de $J > 50$. Pour réduire cet écart il suffit donc de poursuivre les calculs de perturbation jusqu'à l'ordre 2 ; c'est-à-dire de tenir compte des termes en λ^2 . Nous nous heurtons alors à des calculs encore plus complexes que ceux qui ont été réalisés. Ils sont très longs et demandent une grande précision ; en effet la fréquence de la transition s'obtient par différence entre les énergies de 2 niveaux de rotation ; rapidement les 3 ou 4 premiers chiffres significatifs disparaissent. Il est donc nécessaire de calculer exactement les 9 premiers chiffres du niveau de rotation ; ceci nous est pour le moment interdit avec la précision atteinte à l'aide de la Bull Gamma E. T. utilisée. Un calcul de ce type vient d'être récemment réalisé par Pierce, Di Gianni et Jackson (59) pour les transitions de $J \leq 40$ de la molécule OF_2 .

Nous constatons également que à J égal $f_m - f_c$ est beaucoup plus important pour l'état excité ν_2 que pour l'isotope S^{34} . Ceci se manifeste déjà aux J faibles :

transitions $J \leq 6$	0,09 MHz	0,08 MHz
» $J \leq 12$	0,22 MHz	0,10 MHz
» $J \leq 17$	0,57 MHz	0,13 MHz

La même chose se poursuit aux J élevés (courbe 8). Les renseignements expérimentaux recueillis ont la même valeur et les calculs sont les mêmes. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'approximation est de moins en moins valable au fur et à mesure que l'énergie de



COURBE 8.

rotation croît (W_v pour ν_2 correspond environ à $J = 35$ pour l'état fondamental). Nous avons en outre négligé le fait qu'une perturbation peut intervenir quand 2 niveaux de rotation possèdent des énergies voisines ; cette probabilité est plus importante aux J élevés car d'une part il existe en moyenne J niveaux de rotations correspondant à un J donné, d'autre part les niveaux de rotation correspondant à la molécule dans un état excité donné deviennent de plus en plus nombreux.

4° Nous terminerons par une remarque rapide sur une autre méthode permettant le calcul des constantes de rotation et de distorsion. Elle est basée sur le fait que la somme de tous les niveaux issus d'une même matrice est égale à la trace de cette matrice et que par conséquent la somme de toutes les fréquences obtenues à partir de tous les niveaux de 2 matrices est égale à la différence entre les 2 traces correspondantes. Cette méthode basée sur les règles de somme a été introduite pour le rotateur rigide par Mecke (74). En l'utilisant

pour l'acide formique Erlandson (75) l'étend aux distorsions centrifuges. Récemment Allen et Olson (76), puis Hill et Edwards (77) ont repris en détail le calcul des traces des différentes matrices en se basant sur la théorie du rotateur semi-rigide de E. B. Wilson. Les premiers auteurs prennent comme paramètres les ABC et les constantes de distorsion D_J , D_K , D_{JK} , R_6 , R_5 , δ_J définies par Kivelson et E. B. Wilson (9). Les seconds particularisent le problème à l'étude des toupies asymétriques planes et utilisent 7 paramètres : ABC et les 4 ζ indépendants.

Cette méthode est très tentante car il suffit de connaître 7 fois toutes les transitions correspondant à 2 matrices pour écrire 7 équations à 7 inconnues qu'il est aisé de résoudre. Malheureusement ceci est actuellement impossible pour nous. Pour une molécule telle que SO_2 , il suffit de se référer aux courbes donnant la fréquence du rotateur rigide pour constater que même pour des J faibles les transitions correspondent tout de suite à des fréquences très élevées.

D. — IDENTIFICATION TOTALE DU SPECTRE DE ROTATION D'UNE TOUPIE ASYMÉTRIQUE

Morino, Kikuchi, Saito et Hirota (66) viennent récemment de publier le spectre Stark de SO_2 mesuré de 15 GHz à 36 GKz. Ils se sont surtout intéressés à l'étude des états excités. Le spectre observé comporte environ 250 transitions (tableau I de (66)). En tenant compte des nombreux travaux antérieurs et des identifications nouvelles proposées pour les états excités $2\nu_2$, ν_1 et ν_3 , 120 transitions se trouvent repérées. Si nous y ajoutons les récentes identifications de Van Riet pour $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ (78)

et $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ (79), celles que nous proposons de 30 à 36 GHz (29), nous localisons encore 30 transitions. Il reste donc 100 transitions non identifiées soit 40 p. 100 du spectre mesuré et ceci bien que près de 20 publications se soient intéressées directement à ce problème. La figure 5 montre que les fréquences de la transition $13_{2,12} \rightarrow 12_{3,9}$ relatives aux différentes formes de la molécule SO_2 se répartissent sur 20 GHz (4 à 5 gammes de klystron) ; c'est la cause essentielle de la difficulté

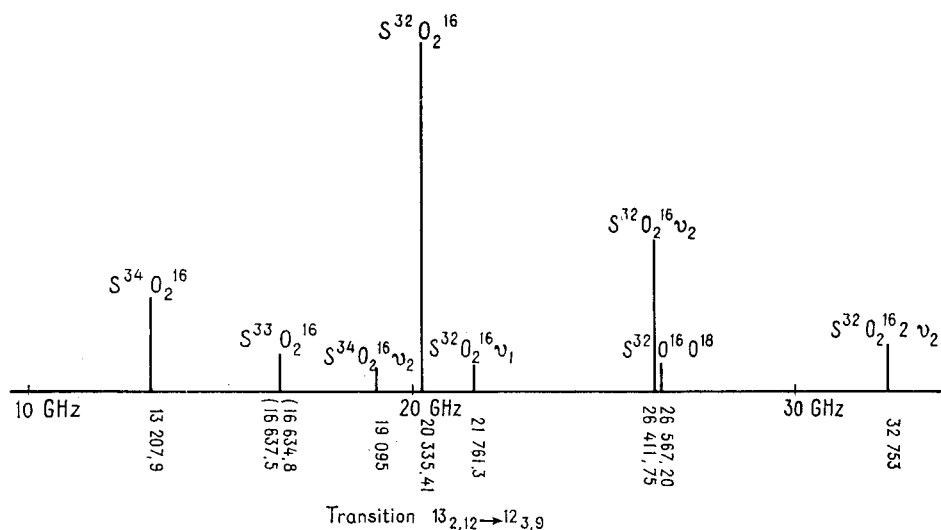


FIG. 5.

rencontrée lors de telles études. La systématisation introduite nous a permis l'identification totale du spectre vidéo ; de la même façon nous avons tenté celle du spectre stark. Nous indiquerons quelles étaient les difficultés à résoudre et les résultats obtenus.

I. — Calcul théorique du spectre

1° Limitation du spectre. — La sensibilité du spectromètre stark étant bien meilleure dans la gamme étudiée que celle du vidéo nous devons observer de nombreuses formes de la molécule SO_2 (substitutions isotopiques et états excités). Il faut donc tout d'abord rechercher quelles sont ces molécules. Le spectromètre vidéo permet de voir toute transition dont l'intensité relative est supérieure à 200. Nous avons poursuivi les calculs jusqu'à l'intensité relative 10 (facteur 20). Comme les intensités relatives des raies les plus intenses du spectre étudié valent 20 000 il est possible de détecter des molécules qui sont dans le rapport $\frac{10}{20\ 000} = 5 \cdot 10^{-4}$. Le tableau XII indique les différentes possibilités.

TABLEAU XII

	$\text{S}^{32}\text{O}_2^{16} \nu_2$ (p. 100)	$\text{S}^{34}\text{O}_2^{16}$ (p. 100)	$\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ (p. 100)	$\text{S}^{32}\text{O}_2^{16} 2\nu_2$ (p. 100)	$\text{S}^{32}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ (p. 100)
25° C	7,5	4,2	0,7	0,62	0,40
- 73° C	8,8	16	3,0	0,21	1,6

$\text{S}^{32}\text{O}_2^{16} \nu_1$ (p. 100)	$\text{S}^{34}\text{O}_2^{16} \nu_2$ (p. 100)	$\text{S}^{32}\text{O}_2^{16} \nu_3$ (p. 100)	$\text{S}^{32}\text{O}^{16}\text{O}^{17}$ (p. 100)	$\text{S}^{32}\text{O}_2^{16} 3\nu_2$ (p. 100)
0,36	0,31	0,13	0,08	0,04
0,09	0,37	0,02	0,3	ϵ

A l'étude de l'état fondamental nous avons donc ajouté celle des 8 premières molécules du tableau XII. $\text{S}^{32}\text{O}^{16}\text{O}^{17}$ a été écartée : les paramètres en sont inconnus et comme O^{17} possède un spin 5/2 (81) l'intensité se répartie sur plusieurs transitions constituant une structure fine ; la probabilité de voir des transitions provenant de cette molécule semble donc bien faible tout au moins à la température ambiante. Le pour-cent des états excités est calculé pour une énergie de rotation nulle à la température de 25° C ; il est obtenu en explicitant l'exponentielle de population $e^{-\frac{E_v}{kT}} [B_v]$.

Il est alors facile en se reportant aux courbes des intensités relatives (courbes 5 et 6) de connaître pour chaque type de transition jusqu'à quelle valeur de J il faut

mener les calculs. Un calcul complet entraîne naturellement le calcul de très nombreux niveaux de rotation ; le repérage préalable des transitions intéressantes allège considérablement le calcul et rend l'étude simultanée des 9 molécules facilement réalisable sans trop de calculs. Nous noterons que pour les $J > 60$ le spectre est beaucoup plus simple et moins dense que pour les J faibles.

2° Constantes utilisées. — Pour $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$, $\text{S}^{34}\text{O}_2^{16}$ et $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16} \nu_2$ nous avons utilisé les constantes de rotation et de distorsion calculées au chapitre précédent.

Pour $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ nous utilisons les paramètres proposés par Smith (25). En mégahertz :

$$\begin{aligned} A &= 59\ 856,49 & \zeta_{xxxx} &= -0,039\ 697 \\ B &= 10\ 318,20 & \zeta_{zzzz} &= -9,514\ 3 \\ C &= 8\ 780,23 & \zeta_{zzxx} &= 0,405\ 46 \\ & & \zeta_{zzxz} &= -0,052\ 966 \end{aligned}$$

Pour $\text{S}^{32}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ ceux déterminés par M. de Hemptinne, Van Riet, Defossez, Bruyninckx et Dachelet (79). En mégahertz :

$$\begin{aligned} A &= 59\ 100,614\ 8 & \zeta_{xxxx} &= -0,035\ 162\ 88 \\ B &= 9\ 724,470\ 7 & \zeta_{zzzz} &= -9,295\ 175\ 76 \\ C &= 8\ 331,583\ 8 & \zeta_{zzxx} &= 0,383\ 388\ 34 \\ & & \zeta_{zzxz} &= -0,050\ 547\ 24 \end{aligned}$$

Pour $\text{S}^{34}\text{O}_2^{16}$ dans l'état excité ν_2 ceux calculés par Van Riet (69). En mégahertz :

$$\begin{aligned} A &= 60\ 130,514\ 2 & \zeta_{xxxx} &= -0,049\ 991\ 443\ 9 \\ B &= 10\ 320,598\ 0 & \zeta_{zzzz} &= -10\ 060\ 046\ 6 \\ C &= 8\ 745,371\ 6 & \zeta_{zzxx} &= 0,363\ 696\ 034 \\ & & \zeta_{zzxz} &= -0,086\ 133\ 703\ 2 \end{aligned}$$

Pour les états excités $2\nu_2$, ν_1 et ν_3 Morino *et al.* ne donnent que les ABC. Comme pour ν_2 ils utilisent les ζ de l'état fondamental pour le calcul des distorsions centrifuges ; ceci introduit rapidement un décalage important entre f mesurée et f calculée. Bien que disposant de peu de transitions nous avons repris le calcul des constantes de rotation et de distorsion par la méthode de moindres carrés utilisée précédemment.

Pour $2\nu_2$ nous utilisons les 9 transitions de $J \leq 17$ identifiées par Morino *et al.* (66) (tableau III). Nous traitons donc un problème de 9 équations à 7 inconnues. Le R moyen qui était au départ de 7,09 MHz se trouve réduit après 2 itérations à 0,09 MHz. Les constantes obtenues sont reportées au tableau XIII ; les ABC diffèrent de ceux de Morino des quantités suivantes : $\Delta A = 826$ KHz, $\Delta B = 58$ KHz, $\Delta C = 72$ KHz. Quant aux ζ ils diffèrent beaucoup de ceux de l'état fondamental.

Morino *et al.* (66) (tableau IV) identifient également 9 transitions correspondant à l'état excité ν_1 . Malheu-

reusement pour 3 de ces transitions un doute subsiste quant à l'attribution de la fréquence mesurée :

	f calculée par Morino (MHz)	f mesurée (MHz)	$f_m - f_c$
$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$	28 856,37	28 858	2
$9_{1,9} \rightarrow 8_{2,8}$	24 896,77	$\left\{ \begin{array}{l} 24 889,8 \\ 24 888,05 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 7,0 \\ - 8,8 \end{array} \right.$
$13_{2,12} \rightarrow 12_{3,9}$	21 779,93	$\left\{ \begin{array}{l} 21 768,4 \\ 21 761,3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 11,5 \\ - 18,6 \end{array} \right.$

$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$ se superpose en effet avec $16_{3,13} \rightarrow 17_{2,16}$ de l'état fondamental de $S^{32}O_2^{16}$. Quant aux deux autres transitions il leur correspond à chacune deux fréquences mesurées de même intensité. En éliminant ces deux transitions nous avons tout d'abord traité un problème de 7 équations à 7 inconnues. Les 7 R obtenus sont donc nuls ; pour les 2 transitions douteuses ils se réduisent à 1,90 et 0,40 MHz pour la première, 3,97 et - 3,30 MHz pour la seconde. Cette diminution de $f_m - f_c$ (facteur 5) tend à prouver que les nouveaux paramètres ont un sens mais malheureusement ils ne permettent pas encore de lever le doute. Une dernière itération a été tentée en éliminant $3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$ et en choisissant les fréquences les plus basses pour les 2 autres transitions litigieuses. La résolution de ce système de 8 équations à 7 inconnues conduit à un écart moyen de 0,25 MHz (il était de 6,31 MHz avant le début des itérations). Les paramètres obtenus sont portés au tableau XIII. Ils sont certainement moins valables que ceux obtenus pour $2\nu_2$; les constantes de rotation diffèrent de celles de Morino *et al.* des quantités $\Delta A = 2,5$ MHz, $\Delta B = 0,5$ MHz, $\Delta C = 0,5$ MHz.

TABLEAU XIII

MHz	$2\nu_2$	ν_1	ν_3
A	63 186,026	60 812,35	60 156,6
B	10 322,278	10 268,42	10 282,7
C	8 767,972	8 757,56	8 766,8
⋮	- 0,045 433	- 0,066 909	- 0,013 3
⋮	- 12,305 7	- 10,117 07	- 11,12
⋮	0,454 42	0,217 14	0,699
⋮	- 0,076 856	- 0,099 511	- 0,003 7

Pour l'état excité ν_3 Morino *et al.* identifient 10 transitions (66) (tableau V) ; l'écart moyen vaut 2,74 MHz. La résolution de ces 10 équations à 7 inconnues devrait conduire à un résultat au moins aussi satisfaisant que pour $2\nu_2$. Il n'en est rien, l'écart moyen reste voisin de 1 MHz et surtout nous n'assistons pas à une convergence vers des valeurs bien définies des paramètres mais à une oscillation entre plusieurs groupes de valeurs. Tout se passe comme si le système proposé n'était

pas compatible, ou tout au moins que certaines erreurs existaient. Les constantes portées au tableau XIII correspondent à R moyen minimum 0,76 MHz. La validité de ces constantes est naturellement faible. Nous noterons que l'état excité ν_3 correspond à une vibration fondamentale asymétrique. La fonction d'onde totale doit être symétrique ; dans $[B_{12}] \Psi_v$ devient antisymétrique donc Ψ_r doit être antisymétrique et seuls les niveaux de rotation correspondant à $K_{-1} + K_1 =$ entier impair sont possibles. C'est l'inverse de tous les cas envisagés jusqu'ici ; les matrices non encadrées du tableau VI sont alors les seules possibles.

II. — Identifications

Nous disposons d'un spectre théorique complet jusqu'à $I_r = 10$. Pour chaque transition nous connaissons f du rotateur rigide, I relative calculée, la variation de cette intensité avec la température. Nous disposons également d'un spectre mesuré : pour chaque transition nous connaissons f mesurée, I relative mesurée, la variation de cette I_r quand la température varie de 25° C à - 73° C. Il suffit alors de juxtaposer ces deux spectres pour tenter l'identification. Il faut naturellement tenir compte que d'après Morino *et al.* I_r mesurée n'indique qu'un ordre de grandeur, que pour les J élevés les phénomènes de second ordre peuvent intervenir, que nous ne connaissons guère la valeur des paramètres utilisés pour les états excités $2\nu_2$, ν_1 et ν_3 .

Nous proposons l'identification de 70 transitions appartenant aux 9 types de molécules définies en I.

1° État fondamental de $S^{32}O_2^{16}$ et des isotopes. — Le tableau XIV donne l'identification de 3 transitions appartenant à $S^{32}O_2^{16}$, 7 à $S^{34}O_2^{16}$, 9 à $S^{33}O_2^{16}$ et 2 à $S^{32}O_2^{18}$. Nous sommes parfois obligés de donner deux f_m pour une même f calculée car les effets de second ordre ou l'imprécision des paramètres (états excités ν_1 et ν_3) empêchent de lever certaines indéterminations. L'astérisque qui affecte certaines transitions indique qu'un doute subsiste quant à l'identification.

Nous noterons encore une fois le comportement particulier des transitions correspondant à un K_{-1} faible quand J est élevé :

$48_{5,43} \rightarrow 49_{4,46}$ de $S^{32}O_2^{16}$ possède un ΔS de 11 GHz.

$36_{5,32} \rightarrow 37_{3,35}$ de $S^{34}O_2^{16}$ possède un ΔS de 4 GHz.

Pour $S^{33}O_2^{16}$ certaines transitions sont affectées d'un R'. Elles ont été signalées par Morino *et al.* comme étant identifiées par Van Riet elles n'ont à notre connaissance jamais été publiées par ce dernier auteur.

2° État excité ν_2 de $S^{32}O_2^{16}$ et $S^{34}O_2^{16}$. — Le tableau XV propose l'identification de 6 transitions correspondant à $S^{32}O_2^{16}\nu_2$, 9 à $S^{34}O_2^{16}\nu_2$. Pour la première molécule $f_m - f_c$ est du même ordre de grandeur que dans la

TABLEAU XIV

	f_m (MHz)	f_c (MHz)	ΔS (MHz)	$f_m - f_c$
$S^{32}O_2^{16}$				
48 _{5,43} → 49 _{4,46}	24,915,70	25,068,0	11 469,5	- 152,3
60 _{12,48} → 61 _{11,51}	25 883,60	25 790,3	- 128,7	93,3
65 _{13,53} → 66 _{12,54}	{ 21 761,3 21 768,4	21 634,8	101,8	{ 126,5 133,6
$S^{34}O_2^{16}$				
24 _{3,21} → 25 _{2,24}	20 261	20 265,3	729,2	- 4
30 _{4,32} → 37 _{3,35}	17 048	17 087,1	3 886,2	- 39
41 _{8,34} → 40 _{9,31}	35 666	35 656,6	- 1 231,9	9
40 _{9,37} → 45 _{10,36}	35 908	35 893,4	- 1 628,2	15
47 _{9,38} → 46 _{10,36*}	15 275	15 269,0	- 1 204,3	6
52 _{10,42} → 51 _{11,41}	15 575	15 571,8	- 1 583,6	3
57 _{11,47} → 56 _{12,44*}	15 900	15 897,5	- 2 054,5	3
$S^{33}O_2^{16}$				
16 _{3,13} → 15 _{4,12} R'	31 653	31 653,3	- 124,2	0
17 _{1,17} → 16 _{2,14} R'	31 938	31 937,5	- 164,3	0
16 _{3,13} → 17 _{2,16} M	{ 31 162 31 164 31 169	31 165,0	27,5	- 1
23 _{5,19} → 24 _{4,20} R'	31 799	31 807,0	- 135,3	- 8
24 _{5,19} → 25 _{4,22}	34 427	34 429,3	- 24,5	- 2
42 _{8,34} → 41 _{9,33*}	29 272	29 249,3	- 1 018,7	23
44 _{9,35} → 45 _{8,38*}	33 326	33 347,8	- 88,5	- 23
47 _{9,39} → 46 _{10,36*}	31 603	31 570,8	- 1 412,6	32
49 _{10,40} → 50 _{9,41*}	31 268	31 288,6	- 31,8	- 21
$S^{32}O_2^{18}$				
29 _{2,28} → 28 _{3,25}	15 934	15 941,6	- 1 325,9	- 8
41 _{8,34} → 42 _{7,35}	34 560	34 547,5	- 594,5	12

TABLEAU XV

	f_m (MHz)	f_c (MHz)	ΔS (MHz)	$f_m - f_c$
$S^{32}O_2^{16} 2\nu_2$				
36 _{4,32} → 37 _{3,35}	30 950	30 979,3	3 704,3	- 29
49 _{9,41} → 48 _{10,38}	29 862	29 827,2	- 1 470,2	35
51 _{10,42} → 52 _{9,43}	33 484	33 490,1	- 165,0	- 6
56 _{11,45} → 57 _{10,48}	26 488	26 498,4	158,5	- 10
60 _{11,49} → 59 _{12,48}	21 508	21 431,9	- 2 084,1	+ 76
67 _{13,55} → 68 _{12,56*}	{ 34 254 34 294	34 317,8	104,8	{ - 64 - 24
$S^{34}O_2^{16} 2\nu_2$				
13 _{2,12} → 12 _{3,9}	19 095	19 093,5	- 67,7	1
15 _{1,15} → 14 _{2,12*}	21 000	20 980,0	- 96,6	20
16 _{3,13} → 15 _{4,12}	33 440	33 435,4	- 152,0	5
22 _{3,19} → 23 _{2,22}	32 852	32 845,1	437,0	7
32 _{6,26} → 31 _{7,25}	27 723	27 696,6	- 653,5	26
33 _{7,27} → 34 _{6,28}	15 740	15 767,2	167	- 27
34 _{7,27} → 35 _{6,30}	33 144	33 180,1	76,6	- 36
37 _{7,31} → 36 _{8,28}	31 881	31 836,5	- 1 044,6	45
39 _{8,32} → 40 _{7,33}	33 224	33 267,5	44,5	- 43

précédente étude. Quant à la seconde molécule on note des écarts assez importants pour des J relativement faibles.

3^0 État excité $2\nu_2$. — Le tableau XVI comporte l'identification de 28 transitions de $S^{32}O_2^{16} 2\nu_2$; elles correspondent aux 9 transitions identifiées par Morino *et al.*, Takagi *et al.* et calculées avec les nouveaux paramètres auxquelles nous ajoutons 19 nouvelles identifications.

TABLEAU XVI

 $S^{32}O_2^{16} 2\nu_2$

	f mesurée (MHz)	f calculée (MHz)	Distorsion (MHz)	$f_m - f_c$
2 _{0,2} → 1 _{1,1} M	14 713,99	14 714,24	- 2,78	- 0,25
2 _{0,2} → 2 _{1,1} T	56 033,79	56 033,73	-	0,06
31 ₃ → 40 ₄ M	26 898,38	26 898,41	-	0,03
40 ₄ → 41 ₃ T	61 826,60	61 826,57	-	0,03
61 ₅ → 2 _{2,4} M	30 455,09	30 455,04	-	0,05
60 ₆ → 61 ₅	71 774,9	71 775,01	-	0,1
72 ₈ → 81 ₇ M	18 568,30	18 568,34	-	0,04
91 ₉ → 82 ₈ M	32 420,08	32 420,26	-	0,18
111 ₁₁ → 102 ₁₀ M	20 611,38	20 611,18	-	0,20
122 ₁₀ → 113 ₉	16 806,6	16 805,52	-	1,1
132 ₁₂ → 123 ₉	32 753	32 751,83	-	1,1
133 ₁₁ → 142 ₁₂	35 790	35 789,99	-	0
151 ₁₅ → 142 ₁₂	24 888,05	24 885,57	-	2,48
163 ₁₃ → 172 ₁₆ M	16 372,82	16 372,79	-	0,03
183 ₁₅ → 192 ₁₈	30 488	30 486,2	-	2
193 ₁₇ → 184 ₁₄	13 072,5	13 069,0	-	3,5
204 ₁₆ → 213 ₁₉	20 383,8	20 385,5	-	1,7
234 ₂₀ → 225 ₁₇	34 178	34 165,6	-	12
223 ₁₉ → 232 ₂₂	30 268	30 273,2	-	5
295 ₂₅ → 286 ₂₂	20 103,1	20 082,6	-	20,5
306 ₂₄ → 315 ₂₇	20 785,7	20 798,5	-	12,8
346 ₂₈ → 337 ₂₇	25 167,1	25 130,8	-	36,3
364 ₃₂ → 373 ₃₅	23 100	23 111,4	-	11,4
367 ₂₉ → 376 ₃₂	35 236	35 251,9	-	16
413 ₃₄ → 427 ₃₅	29 872	29 900,2	-	28
458 ₃₈ → 449 _{36*}	23 630	23 601,5	- 1 280,1	29
469 ₃₇ → 478 _{40*}	18 640	18 643,9	-	4
509 ₄₁ → 4910 ₄₀	{ 32 074 32 083	32 073,6	- 1 902,4	{ 0 - 9

Les paramètres que nous proposons rendent parfaitement compte du spectre expérimental, nous avons introduit 7 transitions de $J < 20$ étrangères à l'itération et nous pouvons constater que le R moyen est pour ces transitions de 1,4 MHz, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales données par Morino *et al.* pour les fréquences mesurées extraites du tableau I. La validité des ABC et ζ est certainement assez proche de celle qui a été donnée pour $S^{32}O_2^{16} 2\nu_2$.

4^0 État excité ν_1 . — Par contre pour $S^{32}O_2^{16}$ dans l'état ν_1 les paramètres définis ne rendent qu'imparfaitement compte du spectre expérimental. Les identifications sont très difficiles et souvent douteuses, les R devenant tout de suite très importants. Ceci est certainement dû au fait que plusieurs des transitions de départ étaient mal définies. Le tableau XVII donne le calcul des 9 transitions de départ identifiées par Morino *et al.*

TABLEAU XVII

 $S^{32}O_2^{16} \nu_1$

	f_m (MHz)	f_c (MHz)	ΔS (MHz)	$f_m - f_c$
20 ₂ → 1 _{1,1} M	12 522,89	12 523,23	— 2,12	— 0,34
31 ₃ → 40 ₄ M	28 858	28 857,37	— 0,94	1
40 ₄ → 41 ₃ T	59 260,96	59 261,01	— 2,85	— 0,05
61 ₅ → 52 ₄ M	24 275,46	24 275,31	— 22,92	0,13
72 ₆ → 81 ₇ M	24 301,59	24 301,54	— 0,89	0,05
91 ₉ → 82 ₆ M	24 889,8	24 887,77	— 20,78	2,0
111 ₁₁ → 102 ₈ M	12 597,69	12 598,01	— 22,80	— 0,32
132 ₁₂ → 123 ₉ M	21 768,4	21 761,37	— 70,92	7,0
163 ₁₃ → 172 ₁₆ M	21 761,3	—	—	— 0,1
173 ₁₃ → 172 ₁₆ M	27 386,24	27 385,83	— 39,37	0,41
173 ₁₅ → 164 ₁₂ *	33 996	33 975,0	— 178,6	21
171 ₁₇ → 162 ₁₄	30 700	30 705,1	— 183,8	— 6
204 ₁₆ → 213 ₁₉	35 068	35 096,1	— 17,5	— 28
	35 084	—	—	— 12
224 ₁₈ → 215 ₁₇ *	26 977,8	26 930,2	— 235,4	47,6
245 ₁₉ → 254 ₂₂ *	23 788	23 826,6	— 56,1	61
292 ₂₈ → 283 ₂₅ *	31 067	31 146,9	— 1 574,4	— 80
296 ₂₄ → 305 ₂₅ *	32 382	32 459,9	— 132,6	— 78
336 ₂₈ → 327 ₂₅ *	20 689,8	20 691,1	— 599,9	— 1,3
347 ₂₇ → 356 ₃₀ *	20 835,1	20 974,1	— 148,0	— 139,0
489 ₃₉ → 4710 ₃₈ *	33 595	33 646,9	— 1 876,4	— 51

et Takagi *et al.* ; nous y avons ajouté 10 identifications nouvelles.

5^o État excité ν_3 . — La détermination des constantes de rotation et de distorsion relatives à $S^{32}O_2^{16} \nu_3$ s'était révélée très difficile. Les identifications précédentes nous apportent l'explication de ce fait. Morino *et al.* identifie la transition 15_{3,12} → 16_{2,15} de ν_3 à la f mesurée 20 383,86 MHz. Nous proposons plutôt la transition 20_{4,16} → 21_{3,18} de $S^{32}O_2^{16} \nu_3$ calculée à 20 385,48 MHz l'intensité relative calculée de cette transition est 55 alors que celle de ν_3 n'est que de 12 la probabilité est donc plus importante pour la seconde identification proposée. La même chose se reproduit pour la transition 112₉ → 103₈ de ν_3 identifiée avec $f_m = 26 977,96$ l'intensité relative calculée étant de 20 ; nous lui préférons plutôt la transition 224₁₈ → 215₁₇ de $S^{32}O_2^{16} \nu_1$ calculée à 20 930,2 et dont l'intensité relative calculée vaut 60. Le tableau XVIII donne cependant le calcul des 8 autres transitions ν_3 identifiées par Morino *et al.* et Takagi *et al.* Nous y avons ajouté 5 nouvelles identifications bien que les R deviennent tout de suite très importants.

30 transitions restent donc sans attribution. Le comportement en fonction de la température permet de les diviser en deux groupes qui correspondent d'une part à des états excités (les paramètres utilisés pour ν_1 et ν_3 n'ont pu permettre l'identification de transitions dont l'intensité relative calculée était voisine et même supérieure à 10), d'autre part à un isotope (il s'agit certainement de $S^{32}O_2^{16}O^{17}$ présent à 0,3 p. 100 à — 73° C). Les raies intenses qui apparaissent en haute fréquence,

TABLEAU XVIII

 $S^{32}O_2^{16} \nu_3$

	f_m (MHz)	f_c (MHz)	ΔS (MHz)	$f_m - f_c$
21 ₂ → 30 ₃ M	8 622,74	8 622,50	— 1,74	— 0,24
30 ₃ → 31 ₂ T	55 329,30	55 328,51	— 0,37	— 0,79
50 ₅ → 51 ₄ T	62 944,88	62 945,86	— 4,65	— 0,98
81 ₈ → 72 ₇ M	31 993,92	31 993,09	— 12,24	— 0,83
101 ₁₀ → 92 ₇ M	15 848,21	15 848,65	— 2,50	— 0,44
121 ₁₂ → 112 ₉ M	8 087,07	8 086,99	— 6,61	— 0,08
122 ₁₁ → 113 ₈ M	33 730,90	33 727,36	— 65,93	3,54
	33 734	—	—	7
123 ₁₀ → 132 ₁₁ M	23 402,08	23 402,28	— 14,98	— 0,20
194 ₁₅ → 203 ₁₈ *	23 684	23 625,0	— 7,6	59
296 ₂₃ → 305 ₂₆ *	31 680	31 648,4	— 168,6	32
326 ₂₇ → 317 ₂₄ *	31 944	31 937,7	— 452,8	6
347 ₂₈ → 356 ₂₉ *	34 145	34 182,6	— 437,6	— 38
377 ₃₀ → 36 ₂₉ *	34 344	34 430,7	— 612,8	— 87
	34 346	—	—	— 85
	34 376	—	—	— 55

notamment la branche Q des états excités $2\nu_2$ et ν_1 peuvent être atteintes en vidéo. Nous avons par exemple mesuré la transition 6_{0,6} → 6_{1,5} de $2\nu_2$ (tableau XXIV). Cette étude permettrait de préciser les paramètres de ν_1 . Une telle étude ne peut être entreprise avec ν_3 qu'en repeuplant le niveau correspondant, c'est-à-dire en chauffant la cellule utilisée ; elle s'avère également nécessaire si nous voulons améliorer les paramètres correspondants.

En MHz	A	B	C
$S^{34}O_2^{16}$	58 991,174	10 318,399	8 761,394
$S^{32}O_2^{16}$	60 778,520	10 317,958	8 799,795
$S^{32}\nu_2$	61 954,823	10 320,264	8 783,969
$S^{32}2\nu_2$	63 186,026	10 322,278	8 767,972
$S^{32}\nu_1$	60 812,35	10 268,42	8 757,56
$S^{32}\nu_3$	60 156,6	10 282,7	8 766,8

En MHz	ζ_{xxxx}	ζ_{zzzz}	ζ_{zzxx}	ζ_{xzzx}
$S^{34}O_2^{16}$	— 0,040 074	— 9,318 85	0,409 44	— 0,055 850
$S^{32}O_2^{16}$	— 0,040 108	— 9,903 33	0,421 18	— 0,055 068
$S^{32}\nu_2$	— 0,039 953	— 10,965 1	0,448 70	— 0,060 275
$S^{32}2\nu_2$	— 0,045 544	— 12,305 7	0,454 42	— 0,076 856
$S^{32}\nu_1$	— 0,066 909	— 10,117 07	0,217 14	— 0,099 511
$S^{32}\nu_3$	— 0,013 3	— 11,116	0,699	— 0,003 7

En MHz	ζ_{yyyy}	ζ_{yyxx}	ζ_{yyxx}
$S^{34}O_2^{16}$	— 0,012 348	— 0,019 777	0,086 783
$S^{32}O_2^{16}$	— 0,012 717	— 0,020 239	0,095 381
$S^{32}\nu_2$	— 0,012 262	— 0,019 537	0,092 746
$S^{32}2\nu_2$	— 0,015 609	— 0,023 411	0,068 260
$S^{32}\nu_1$	— 0,033 420	— 0,044 140	— 0,057 949
$S^{32}\nu_3$	0,009 6	0,005 2	0,272

CONCLUSION

Bien qu'étant moins sensible qu'un spectromètre à modulation stark, le spectromètre vidéo n'est pas à dédaigner. Il permet de couvrir une gamme de fréquence très importante et par suite de réunir des renseignements nombreux et variés. 200 transitions de SO_2 naturel ont été observées et il serait assez facile d'augmenter le nombre de ces raies. Le spectromètre vidéo permet en outre de faire des mesures de fréquence très précises et d'atteindre facilement une très bonne résolution.

La systématisation introduite dans le calcul des niveaux de rotation des toupies asymétriques allège considérablement les calculs et permet de construire des spectres théoriques complets. Nous avons ainsi identifié 180 nouvelles transitions qui correspondent à l'état fondamental de $\text{S}^{32}\text{O}_2^{16}$ ainsi qu'à différentes substitutions isotopiques et différents états excités. Ce grand nombre de renseignements a permis de calculer les constantes de rotation et de distorsion centrifuge de 6 types de molécules; certaines de ces constantes étaient mal connues ou totalement ignorées. Dans les cas les plus favorables les constantes de rotation sont déterminées avec une erreur relative voisine de 10^{-6} . Un calcul direct des ζ à partir des mesures purement

hertziennes est possible; les résultats obtenus sont au moins aussi précis que ceux déduits des mesures infra-rouge; il serait peut-être possible d'en déduire les termes anharmoniques de la fonction potentielle.

L'étude de transitions correspondant à des énergies de rotation très importantes a montré l'insuffisance de la théorie du rotateur semi-rigide du 1^{er} ordre telle qu'elle a été développée par Kivelson et E. B. Wilson. La jonction entre la théorie et l'expérience nécessite le passage à l'ordre suivant de l'approximation.

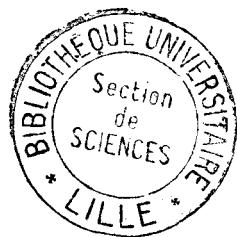
L'étude des états excités montre qu'il est possible de traiter un état excité comme une molécule indépendante de l'état fondamental et de lui appliquer la théorie du rotateur semi-rigide. Les constantes caractérisant le rotateur rigide sont très différentes de celles qui correspondent à l'état fondamental ce qui explique l'enchevêtrement des spectres appartenant aux différents états. Quant aux constantes de distorsion centrifuge elles varient assez fortement d'un état à l'autre.

Nous avons enfin montré que l'identification du spectre d'une toupie asymétrique, aussi dense soit-il, était possible sans entreprendre de calculs trop importants.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. H. NIELSEN. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1951, **23**, 90.
2. R. WERTHEIMER. — Cours de 3^e cycle, Faculté des Sciences de Lille.
3. C. ECKART. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 552.
4. A. MESSIAH. — *Mécanique quantique*, Dunod, 1962.
5. M. W. P. STRANDBERG. — *Microwave Spect.* Methuen's monographs on Phy. sub., 1954.
6. E. B. WILSON et J. B. HOWARD. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 260.
7. O. M. JORDAHL. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 87.
8. E. B. WILSON. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 617.
9. D. KIVELSON et E. B. WILSON. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1229.
10. D. KIVELSON et E. B. WILSON. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1236.
11. E. B. WILSON. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1047.
12. D. KIVELSON et E. B. WILSON. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1575.
13. J. K. BRAGG et S. GOLDEN. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 735.
14. R. B. LAWRENCE et M. W. P. STRANDBERG. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 363.
15. R. E. HILLGER et M. W. P. STRANDBERG. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 575.
16. D. KIVELSON. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 139.
17. L. PIERCE. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 139.
18. T. OKA et Y. MORINO. — *J. Phys. Soc. of Japon*, 1961, **16**, 1235.
19. T. OKA et Y. MORINO. — *J. Mol. Spec.*, 1962, **8**, 300.
20. B. P. DAILEY et E. B. WILSON. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 522.
21. B. P. DAILEY, S. GOLDEN et E. B. WILSON. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 871.
22. G. F. GRABLE et W. V. SMITH. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 502.
23. M. H. SIRVETZ. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 938.
24. G. R. BIRD et C. H. TOWNES. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1203.
25. W. E. SMITH. — *Aust. J. Phys.*, 1959, **12**, 109.
26. R. WERTHEIMER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 1452.
27. M. DE HEMPTINNE, F. GREINDL et R. VAN RIET. — *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1962, **48**, 397.
28. R. VAN RIET. — *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1962, **48**, 731.
29. A. BAUER et J. BELLET. — *J. Phys. Rad.*, 1964, **25**, 805.
30. A. BAUER et J. BELLET. — *C. R. Acad. Sc.*, 1964, **258**, 873.
31. A. BAUER, J. BELLET, P. POUZET et A. RÉMY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1963, **257**, 3148.
32. R. VAN RIET. — *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1962, **48**, 1291.
33. R. WERTHEIMER. — Thèse. Éditions de la *Revue d'Optique th. et exp.*, 1956.

34. H. FOREST. — Thèse de 3^e cycle, 1962.
35. A. G. SMITH, W. GORDY, J. W. SIMMONS et W. V. SMITH. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 260.
36. C. A. BURRUS et W. GORDY. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1437.
37. J. BLED, A. BRESSON, R. PAPOULAR et J. C. WEGROWE. — *Onde électrique*, 1964, **442**, 26.
38. R. WERTHEIMER, J. BELLET, F. CAILLE, J. CARLIER, J. MESSELYN et A. SPECQ. — *J. Phys. (Phys. Appliquée)*, 1963, **24**, 9 A.
39. A. BAUER. — Thèse de 3^e cycle, 1964.
40. C. H. TOWNES et A. L. SCHAWLOW. — *Microwave Spect.*, McGraw-Hill, 1955.
41. R. H. SCHWENDEMAN. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 986.
42. J. A. NORRIS et V. W. LAURIE. — *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1591 ; 1960, **33**, 1256.
43. S. C. WAIT et M. P. BARNETT. — *J. Mol. Spect.*, 1960, **4**, 93.
44. J. E. BEAM et H. L. DAVIS. — *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1255.
45. H. L. DAVIS et J. E. BEAM. — *J. Mol. Spect.*, 1961, **6**, 312.
46. G. W. KING, R. M. HAINER et P. C. CROSS. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 27.
47. R. M. HAINER, P. C. CROSS et G. W. KING. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 826.
48. G. ERLANDSON. — *Arkiv. Fysik*, 1955, **10**, 65.
49. C. T. FIKE. — *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 568.
50. N. JANNUZZI et S. P. S. PORTO. — *J. Mol. Spect.*, 1960, **4**, 459.
51. J. W. BLAKER, M. SIDRAN et A. KAERCHER. — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 684.
52. M. SIDRAN, F. J. NOLAN et J. W. BLAKER. — *J. Mol. Spect.*, 1963, **11**, 79.
53. F. J. NOLAN, M. SIDRAN et J. W. BLAKER. — *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 588.
54. F. DURAND. — *Solutions numériques des équations alg.*, Masson.
55. J. M. BENNETT, I. G. ROSS et E. J. WELLS. — *J. Mol. Spect.*, 1960, **4**, 342.
56. R. S. MULLIKEN. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 873.
57. J. M. DOWLING. — *J. Mol. Spect.*, 1961, **6**, 550.
58. R. H. HUGHES. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 131.
59. L. PIERCE, N. DI GIANNI et R. H. JACKSON. — *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 730.
60. P. C. CROSS, R. M. HAINER et G. W. KING. — *J. Chem. Phys.*, 1944, **12**, 210.
61. Y. MORINO, T. OKA, Y. KIKUCHI, C. MARSUMURA et S. SAITO. — *Symp. Mol. Struc. and Spect.*, Tokio C 312, 1962.
62. G. HERZBERG. — *Infrared and Raman spect. of polyatomic mol.* D. Van Nostrand Company, 1956.
63. W. H. SHAFFER et H. H. NIELSEN. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 188.
64. B. T. DARLING et D. M. DENNISON. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 128.
65. D. R. HERSCHBACH et V. W. LAURIE. — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 1668 ; 1962, **37**, 1687.
66. Y. MORINO, Y. KIKUCHI, S. SAITO et E. HIROTA. — *J. Mol. Spect.*, 1964, **13**, 95.
67. A. BAUER, J. BELLET, P. POUZET et A. RÉMY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1964, **259**, 761.
68. K. TAKAGI et S. SAITO. — *J. Phys. Soc. Japon*, 1963, **18**, 1840.
69. R. VAN RIET. — *Ann. Soc. Bruxelles*, 1963, **77**, 18.
70. C. A. BURRUS. — *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 976.
71. M. G. KRISHNA PILLAI et R. F. CURL. — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 2921.
72. S. R. POLO et M. K. WILSON. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 900.
73. R. D. SHELTON, A. H. NIELSEN et W. H. FLETCHER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2178 ; 1954, **22**, 1791.
74. R. MECKE. — *Z. Physik*, 1933, **81**, 313.
75. G. ERLANDSON. — *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 71.
76. H. C. ALLEN et W. B. OLSON. — *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 212.
77. R. A. HILL et T. H. EDWARDS. — *J. Mol. Spect.*, 1963, **11**, 433.
78. R. VAN RIET. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 1962, **76**, 56.
79. M. DE HEMPTINNE, R. VAN RIET, A. DEFOSSEZ, F. BRUYNINCKX et P. DUCHELET. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 1963, **77**, 163.
80. T. OKA, K. TAKAGI et Y. MORINO. — *J. Mol. Spect.*, 1964, **14**, 27.
81. S. GESCHWIND, G. R. GUNTHER et G. SILVEY. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 474.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Détection d'ondes millimétriques et décimillimétriques à l'aide
de cellules photosensibles portées à la température de l'hélium liquide

VU ET APPROUVÉ :

Lille, le 15 janvier 1965.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Pour le Doyen empêché,

L'Assesseur,

J. HEUBEL.

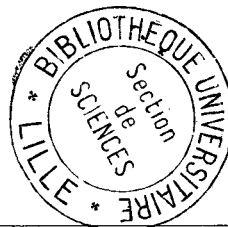
VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lille, le 26 janvier 1965.

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE.

J. BELLET



Imprimé avec les *Annales de Physique*.

Le Directeur de la Publication : GEORGES MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1965, 4^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4198, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 5146. — 10-1965.